

VOM KLEINEN MONOMER ZUM ORGANOGE

– ORTHOGONAL SCHALTBARE METALLOSUPAMOLEKULARE POLYMERE –

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von Diplom Chemikerin

Kerstin Grossert geb. Anhuth

geboren in Warendorf

Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen
Essen 2016

VOM KLEINEN MONOMER ZUM ORGANOGE
- ORTHOGONAL SCHALTBARE
METALLOSUPAMOLEKULARE POLYMERE -

Gutachter: Prof. Dr. Carsten Schmuck

Prof. Dr. Thomas Schrader

Prüfungsvorsitzende: PD Dr. Ursula Telgheder

Tag der Disputation: 16.12.2016

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2010 bis September 2016 im Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck angefertigt.

Ich erkläre hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, im September 2016

.....

Kerstin Grossert

DANKSAGUNG

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Carsten Schmuck für die Überlassung des interessanten und spannenden Themas dieser Arbeit bedanken. Vielen Dank für die freundliche und persönliche Betreuung, sowie die Teilnahme an internationalen Tagungen, welche in großem Maße dazu beigetragen haben mein Thema voranzutreiben. Zudem danke ich dir für deine Geduld die du mir entgegengebracht hast und dass du mir die Chance gegeben hast diese schöne Erfahrung der Promotion machen zu können.

Bei Prof. Dr. Thomas Schrader bedanke ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.


Ein weiterer Dank gilt der gesamten analytischen Abteilung der Universität Essen. Hierbei möchte ich mich besonders bei Heinz Bandmann, Dr. Thorsten Schaller und Felix Niemeyer für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Werner Karow und Gudrun Heinrich für die Anfertigung der Massenspektren. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch ganz herzlich bei Anja Heimann für die Messung einiger Massen und die stete Diskussionsbereitschaft bedanken. Auch bei Christian Schlütting bedanke ich mich ganz herzlich für die MALDI-Messungen. Ohne dich hätte ich das ein oder andere Molekül sicher nicht gefunden.

Bei Manfred Zähres bedanke ich mich für die Aufnahme der DOSY-Spektren. Weiterhin möchte ich mich bei Wilhelm Sicking für die durchgeführten Rechnungen bedanken. Ohne dich wären die Ergebnisse meiner Arbeit nur unvollständig. Elisabeth Verheggen danke ich für das gelegentliche „Tauschgeschäft“ des Triesters, für die lustige Zeit im Labor und die ständige Diskussionsbereitschaft. Christine Cangemi danke ich für den Umgang mit den alltäglichen Fragestellungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Hans-Gert Korth bedanken. Danke, dass du immer eine offene Tür und ein offenes Ohr für mich hattest.

Ein besonderer Dank gilt den Personen, die mir bei der Durchführung mancher Experimente geholfen haben. Hierbei möchte ich mich besonders bei Dr. Henning Vieker für die Aufnahme der HIM-Bilder bedanken, sowie Elio Zellermann für die Aufnahme der TEM-Bilder. Ausserdem möchte ich mich bei Christoph Winkler bedanken, für die Hilfe bei den Rheologie-Messungen und dem Arbeitskreis von Prof. Ullbricht für die Bereitstellung des Rheometers.

Für die Durchsicht des schriftlichen Teils meiner Doktorarbeit möchte ich mich bei Marcel Mertel, Dr. Ute Schlund, Jun.-Prof. Dr. Michael Giese und Dr. Jochen Niemeyer bedanken. Danke, dass ihr euch so viel Zeit genommen habt.

Meinen jetzigen wie auch ehemaligen Arbeitskollegen möchte ich für ihre Unterstützung und die schönen Jahre im Arbeitskreis danken. Ich möchte mich bei meinen Laborkollegen Lina, Anja, Christian und Ina ganz herzlich bedanken. Ihr habt meinen Laboralltag stets bereichert und ich hatte viel Spaß mit euch. Ihr seid über die Jahre definitiv mehr geworden als nur Arbeitskollegen.

Vielen Dank für die tolle Zeit mit euch! Des Weiteren möchte ich mich bei Jule, Sandra und Ute bedanken. Ihr alle habt sowohl meinen Arbeitsalltag, als auch mein Privatleben sehr bereichert und dafür danke ich euch sehr. Sobald wir eine so große Rakete gebaut haben, dass die Giraffe Platz findet, werden wir „die Mission Mars“ in Angriff nehmen.  Ich danke euch, dass ihr immer da wart und es auch hoffentlich noch lange bleibt.

Ina, danke dass du mich immer wieder aufbaust und da bist und mich ab und an mal wieder runter holst! Und nicht vergessen: The Cheese of Truth sagt: Nej

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf meinem gesamten Lebensweg begleitet und unterstützt haben. Hierbei danke ich besonders meinen Eltern Petra und Peter die mich immer liebevoll unterstützt haben. Ihr habt mir stets Verständnis entgegen gebracht und mich in schweren Zeiten aufgefangen und aufgebaut. Vielen Dank dafür! Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen. Danke!

Die Neigung der Menschen kleine Dinge für wichtig zu halten,
hat sehr viel Großes hervorgebracht.

Georg Christoph Lichtenberg (1724-1799)

Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.

Arno Penzias 1978
(amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger)

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER FORSCHUNG	5
2.1	Terpyridine	6
2.1.1	Synthese von Terpyridin-Liganden	7
2.1.1.1	Ringschlussmethode	7
2.1.1.2	Kreuzkupplungsreaktion	9
2.1.2	Übergangsmetall-Komplexe	10
2.2	Supramolekulare Polymer	14
2.2.1	Mechanismen der supramolekularen Aggregation	15
2.2.2	Anwendungen und einige ausgewählte Beispiele	19
2.3	Orthogonale Wechselwirkungen	23
2.3.1	Homogene orthogonale Wechselwirkungen	23
2.3.1.1	Metall-Ligand-Koordinationen	24
2.3.1.2	Wasserstoffbrückenbindungen	25
2.3.1.3	Wirt-Gast-Erkennung	26
2.3.2	Heterogene orthogonale Wechselwirkungen	27
2.3.2.1	Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Wasserstoffbrückenbindungen	27
2.3.2.2	Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Coulomb- Wechselwirkungen	31
2.3.2.3	Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Ion-Dipol- Wechselwirkungen	32
2.3.2.4	Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen mit Donor-Akzeptor- Wechselwirkungen	33
2.3.2.5	Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen mit π - π - Wechselwirkungen	34
2.4	Supramolekulare Gele	37
2.4.1	Organogelee	41
2.4.2	Hydrogele	42
2.4.3	Metallogele	44
3	ZIELSETZUNG	49

4.1	Darstellung und Untersuchung der starren Zielverbindung 69	58
4.1.1	Synthese der Zielverbindung 69	58
4.1.2	Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers	63
4.1.3	Schaltbarkeit des Polymers	70
4.1.4	Analyse des gebildeten Metallogels	86
4.1.5	Zusammenfassung	91
4.2	Darstellung und Untersuchung der starren Zielverbindung 70	93
4.2.1	Synthese der Zielverbindung 70	94
4.2.2	Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers ...	98
4.2.2.1	Schaltbarkeit des Polymers	101
4.2.3	Vergleich der Systeme 69 und 70	108
4.3	Darstellung und Untersuchung der starren Zielverbindung 68	113
4.3.1	Synthese und Charakterisierung der Zielverbindung 68	113
4.3.2	Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers...	129
4.3.2.1	Schaltbarkeit des Polymers	131
4.4	Darstellung, Untersuchung und Vergleich der flexiblen Systeme 66 und 67	138
4.4.1	Synthese, Charakterisierung und Aggregationsverhalten der Zielverbindung 67	140
4.4.1.1	Synthese und Charakterisierung der Zielverbindung 67	140
4.4.1.2	Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers...	150
4.4.1.2.1	Schaltbarkeit des Polymers	154
4.4.1.2.2	Analyse des gebildeten Metallogels	158
4.4.1.3	Zusammenfassung	162
4.4.2	Synthese, Charakterisierung und Aggregationsverhalten der Zielverbindung 66	163
4.4.2.1	Synthese der Zielverbindung 66	163
4.4.2.2	Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers...	166
4.4.2.2.1	Schaltbarkeit des Polymers	168
4.4.2.2.2	Analyse des gebildeten Metallogels	174
4.4.2.3	Verwendung eines weiteren Metalls	179
4.4.2.4	Zusammenfassung	183
4.4.3	Vergleich der Systeme 66 und 67	183
4.5	Vergleich der starren Systeme 68 , 69 und 70 mit den flexiblen Systemen 66 und 67	191

5	ZUSAMMENFASSUNG	203
6	SUMMARY	213
7	EXPERIMENTELLER TEIL	223
7.1	Allgemeine experimentelle und analytische Methoden	223
7.2	Synthese des Dibromidbausteins 101	228
7.3	Synthese des Triesters 59	234
7.4	Synthese des Zielmoleküls 69	241
7.5	Synthese des Zielmoleküls 70	247
7.6	Synthese des Zielmoleküls 68	254
7.7	Synthese des Zielmoleküls 67	263
7.8	Synthese des Zielmoleküls 66	270
7.9	Synthese des Zwitterions ausgehend vom Metallopolymer	279
8	ANHANG	
8.1	HPLC-Reinheitsanalysen	285
8.2	Messergebnisse der DOSY-NMR-Experimente.....	288
8.3	AFM-Messungen Höhe und Breite der sphärischen Partikel von 85	289
8.4	TEM-Messung Durchmesser der sphärischen Partikel von 85	291
8.5	HIM-Messung von Triethylamin	292
8.6	¹ H-NMR-Messungen von 68	292
8.7	Abkürzungsverzeichnis	293
8.8	Literaturverzeichnis	295
8.9	Präsentationen	299
	Curriculum Vitae.....	300

EINLEITUNG

1

1987 wurden JEAN-MARIE LEHN, C. J. PEDERSON und D. J. CRAM mit dem Chemie-Nobelpreis für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie^[1-3] geehrt. Dieses Konzept wird von LEHN^[4] wie folgt beschrieben:

„Supramolekulare Chemie kann definiert werden als *Chemie jenseits des Moleküls* und basiert auf organisierten Einheiten von höherer Komplexität, die sich aus der Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies ergeben, welche durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden.“

Seitdem hat sich die supramolekulare Chemie zu einem der aktivsten Felder innerhalb der heutigen Forschungsgemeinschaft entwickelt.

Selbsterkennungs- und Selbstorganisationsprozesse, welche auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhen, stellen die Grundlage der supramolekularen Chemie dar. Dabei beruhen die Interaktionen im Wesentlichen auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Van-der-Waals-, Wasserstoffbrücken-, ionischen- oder koordinative Wechselwirkungen. Des Weiteren können durch supramolekulare Aggregate neue Strukturen und Materialien mit besonderen Eigenschaften erhalten werden, die sich von denen der monomeren Bausteine unterscheiden und erst durch die intermolekularen Wechselwirkungen entstehen.

Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind im Gegensatz zu den „klassischen“ kovalenten Bindungen in der Regel schwächer, bieten jedoch in den meisten Fällen den Vorteil einer hohen Reversibilität.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet „klassischer“ kovalenter Bindungen ist die Herstellung von synthetischen Polymeren, also Makromolekülen, die aus kleinen Struktureinheiten aufgebaut werden. Diese kovalenten Polymere werden umfassend im täglichen Leben verwendet, wie z.B. Polyethylen.



Abb. 1.1 Badeente aus Polyethylen

Im Gegensatz zu den kovalent gebundenen Polymeren werden supramolekulare Polymere durch nicht-kovalente Wechselwirkungen aufgebaut. Ein großer Vorteil hierbei besteht darin, dass diese Wechselwirkungen reversibel sind. So können supramolekulare Polymere durch äußere Einflüsse, wie z.B. Änderung der Temperatur, des pH-Wertes, des Lösungsmittels etc., depolymerisiert, also in ihre Monomere zurückgeführt werden. Diese Monomere können sich nach dem Beheben der „Störung“ wieder neu zusammenlagern und erneut ein supramolekulares Polymer ausbilden.

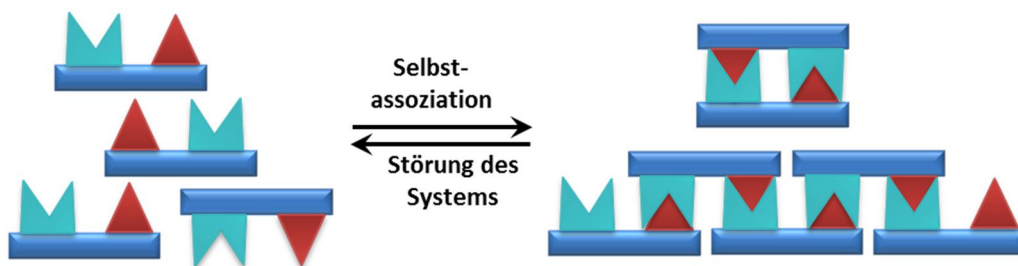


Abb. 1.2 Selbstassoziation eines supramolekularen Polymers.

Zur Herstellung spezifischer supramolekularer Polymere können verschiedene nicht-kovalente Wechselwirkungen gezielt miteinander kombiniert werden. Dabei ist vor allem die Verwendung von orthogonalen Wechselwirkungen von großem Interesse, da jede Wechselwirkung voneinander unabhängig schaltbar ist und so das makroskopische Verhalten des Polymers auf verschiedene Weisen beeinflusst werden kann. Zudem lassen sich Monomere mit orthogonalen Wechselwirkungen durch Selbstorganisation kontrolliert zusammenlagern und somit die Materialeigenschaften der Polymere beeinflussen.

Im Hinblick auf eine Anwendung von supramolekularen Polymeren, z.B. in der Biomedizin,^[5] ist es wünschenswert, Systeme zu entwickeln, welche auch in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, einen hohen Polymerisationsgrad aufweisen. Hier bietet die metallosupramolekulare Chemie einen neuen Ansatz für stabile supramolekulare Polymere. Dieses Gebiet der Chemie befasst sich mit Verbindungen bei denen metallkomplexierende Liganden als monomere Bausteine zum Aufbau eines Polymers verwendet werden. Dadurch können sowohl die physikalischen als auch

die chemischen Eigenschaften, sowie die Bindungsstärke der Polymere durch die Wahl der Metalle und Liganden beeinflusst werden.^[6–9] Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es interessant Monomere zu synthetisieren, die Metall-Ligand-Koordinationen mit anderen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen bzw. ionischen Wechselwirkungen miteinander kombinieren. So können Systeme erhalten werden, welche durch die gewählten Bindungsarten eine hohe Stabilität aufweisen und mittels orthogonaler Bindungsstellen zwischen Monomeren und Dimeren bzw. Oligomeren und Polymeren geschaltet werden können.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von linearen und vernetzten supramolekularen Polymeren ist die Ausbildung von supramolekulare Gelen.^[10] Im Bereich der supramolekularen Gele sind die Metallogele, in welchen mindestens ein Metall in der Gelmatrix vorhanden sein muss,^[11–13] eine wichtige Unterklasse. Allerdings ist es eine Herausforderung Metallogele zu synthetisieren, deren Eigenschaften reversibel durch mehrere verschiedene externe Einflüsse kontrolliert werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es, orthogonal schaltbare Polymere, welche Metallogele ausbilden können, darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Das hierzu verwendete bifunktionale Monomer mit zwei orthogonalen Bindungsstellen basiert zum einen auf einer zwitterionischen Einheit und zum anderen auf einer Metall-Ligand-Koordinationsstelle. Dieses selbst-komplementäre Monomer soll reversibel in seine verschiedenen Aggregate (Monomer, Dimer, Oligomer, Polymer) durch externe Einflüsse, wie pH-Wert, Temperatur, Metall, geschaltet werden können, um so die makroskopischen Eigenschaften des Systems (z.B. Viskosität) zu beeinflussen.

STAND DER FORSCHUNG

2

Während der letzten Jahre hat sich die supramolekulare Chemie, die Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen,^[14] zu einem der vielversprechendsten Zweige der modernen chemischen Forschung entwickelt. So ist z.B. die Herstellung von supramolekularen Polymeren^[15–17] von großem Interesse, da diese aufgrund der zugrundeliegenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen über spezielle Eigenschaften verfügen. Zur Darstellung solcher supramolekularen Polymere stellen besonders Wasserstoffbrückenbindungen^[18] oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen^[19–21] wichtige Vertreter von nicht-kovalenten Wechselwirkungen dar. Ein wichtiger Baustein, der für solche Metall-Ligand-Wechselwirkungen herangezogen wird, stellt das 2,2':6',2''-Terpyridin dar, welches in **Kapitel 2.1** näher erläutert wird.

In den darauf folgenden Kapiteln sollen Konzepte für supramolekulare Polymere vorgestellt werden. Es werden Systeme diskutiert, die nur über ein Bindungssystem verfügen (**Kapitel 2.2**) und solche, die über orthogonale Wechselwirkungen aufgebaut sind (**Kapitel 2.3**). Viele supramolekulare Polymere können Gele mit verschiedenen interessanten Eigenschaften ausbilden. **Kapitel 2.4** widmet sich diesem spannenden Themengebiet.

2.1 TERPYRIDINE

Eine der wichtigsten Wechselwirkungen, welche in der supramolekularen Chemie angewandt wird, ist die Metall-Ligand-Koordination, wobei besonders die *N*-heteroaromatischen Liganden wie 2,2'-Bipyridin oder 2,2':6',2''-Terpyridin (vgl. Abb.2.1) weit verbreitet sind.

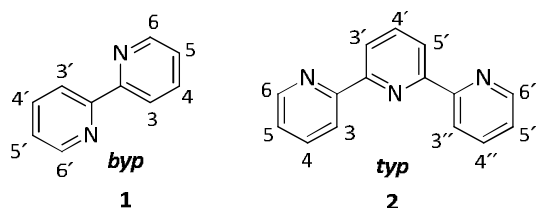


Abb. 2.1 Allgemeine Struktur des 2,2'-Bipyridines (bpy) **1** und des 2,2':6',2''-Terpyridines (tpy) **2**.

Die Chemie der Bipyridine ist seit 1888 bekannt, als BLAU das erste Mal von einer Bipyridin-Eisen-Komplexierung berichtete.^[22] Dahingegen ist die Chemie der 2,2':6',2''-Terpyridine (oft kurz als Terpyridin oder *tpy* bezeichnet) sehr viel jünger: In den frühen 1930er Jahren konnte das Terpyridin zum erste Mal von MORGAN und BURSTALL isoliert werden, indem sie Pyridin und wasserfreies Eisen(II)chlorid in einem Autoklaven bei 50 bar 36 Stunden auf 340 °C erhitzen.^[23,24] Erst später wurde herausgefunden, dass das Hinzufügen von Eisen(II)ionen zu einer Terpyridinlösung zu der Bildung eines Metallkomplexes führt, welcher eine dunkel violette Farbe aufweist. Seit dieser Pionierarbeit blieb die Chemie der Terpyridine für fast 60 Jahre ein unerforschtes Gebiet.

Allerdings haben die Terpyridine und ihre Derivate in den letzten zwei Jahrzehnten ein sehr großes Interesse als funktionale Template in der supramolekularen und koordinativen Chemie gewonnen, genauso wie in den Materialwissenschaften.^[25–28]

Die Terpyridineinheit besitzt drei Stickstoffatome und kann somit als dreizähliger Ligand fungieren. Aufgrund der hohen Bindungsaffinität zu verschiedenen Übergangsmetallen konnten vielfältige metallosupramolekulare Strukturen erhalten werden. Dabei sind aufgrund der Redox- und photophysikalischen Eigenschaften zahlreiche Anwendungen solcher Systeme möglich, so z.B. in der Photochemie^[29] und Photovoltaik-Industrie.^[29,30] Zudem können ditopische Terpyridinsysteme (Liganden, die zwei Terpyridinuntereinheiten besitzen) polymetallische Strukturen ausbilden, die Anwendungen als lumineszente oder elektrochemische Sensoren finden.^[31,32] Auch in der Biomedizin und bei pharmazeutischen Anwendungen sind Terpyridine zu finden.^[33–35]

In den nächsten Kapiteln soll gezeigt werden, welche Methoden es gibt, um Terpyridine darzustellen und wie entsprechende Übergangsmetall-Komplexe gebildet werden.

2.1.1 Synthese von Terpyridin-Liganden

Von der ersten Synthese eines Terpyridines wurde, wie schon zuvor erwähnt, 1932 von MORGAN und BUSTALL berichtet. Seit dieser Zeit wurden diverse Terpyridine mit verschiedensten Substituenten synthetisiert. Im Wesentlichen gibt es jedoch nur zwei verschiedene Synthesewege, um Terpyridine zu synthetisieren: die Ringschlussmethode (vgl. Abb. 2.2 a)) und die Kreuzkupplungsreaktion (vgl. Abb. 2.2 b)).

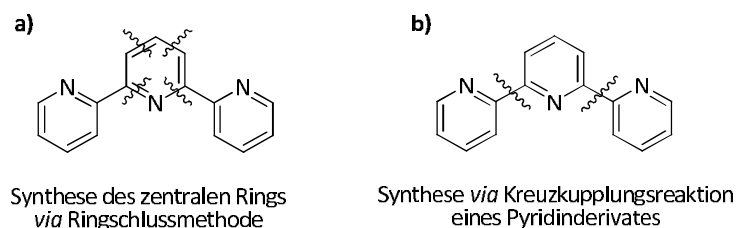


Abb. 2.2 Die zwei Methoden um einen Terpyridin-Liganden zu synthetisieren: a) Ringschlussmethode und b) Kreuzkupplungsreaktion.

Die Ringschlussmethode ist nach wie vor eine häufige und gebräuchliche Strategie, insbesondere für die Synthese von 4'-Arylsubstituierten Terpyridinen, der so genannten KRÖHNKE-Terpyridine. Infolge ihrer Vielfältigkeit und Effizienz sind Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen jedoch seit kürzester Zeit eine vielseitige Alternative zu der Ringschlussmethode geworden.

In diesem Kapitel sollen diese beiden Methoden nur kurz beschrieben werden. Für einen ausführlicheren Überblick hat THOMPSON 1997 die historische Synthese von einfachen Terpyridin-Liganden in einem Review zusammengefasst^[36] und 2003 erschienen weitere Review-Artikel von FALLAHPOUR^[37] und von HELLER und SCHUBERT.^[38] Zudem bieten die Bücher „Modern Terpyridin Chemistry“^[39] und „Terpyridin based Materials“^[40] von SCHUBERT *et al.* einen sehr guten Überblick.

2.1.1.1 Ringschlussmethode

Über die letzten Jahrzehnte wurden viele neue Strategien der Terpyridin-Ringschlussmethode entwickelt, welche vor allem auf der traditionellen HANTZSCH-Synthese und der TSCHITSCHIBABIN-Synthese für Pyridinderivate beruhen. Abb. 2.3 zeigt die Routen die heutzutage meistens verwendet werden.

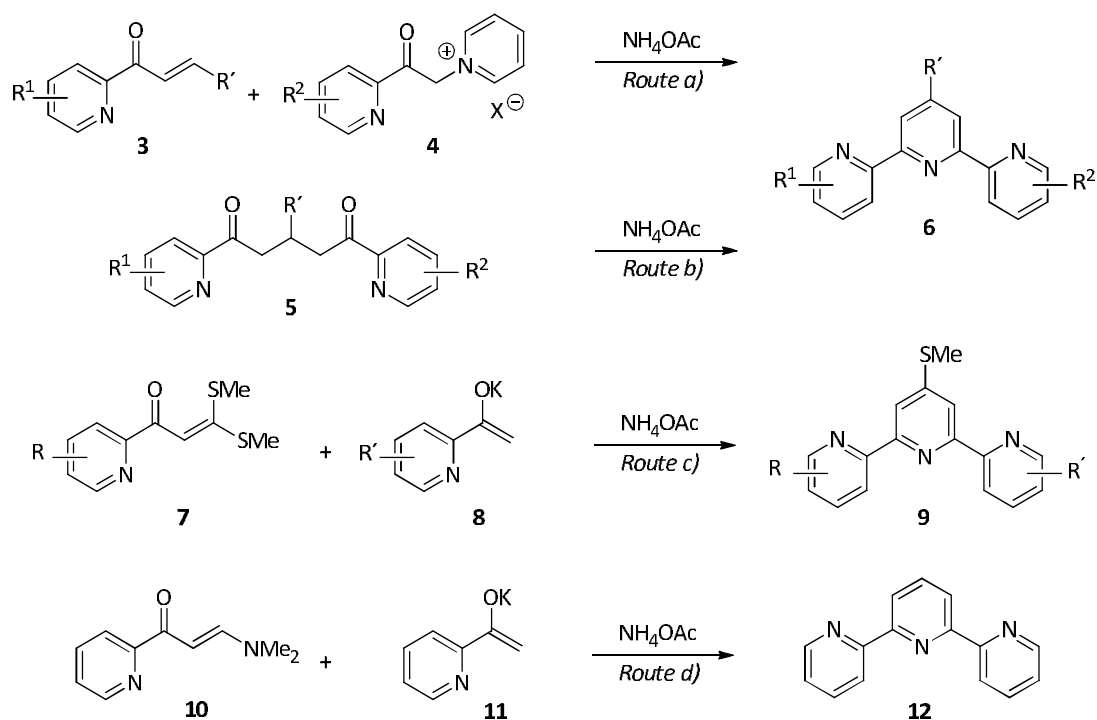


Abb. 2.3 Allgemeine Ringschlussmethoden: KRÖHNKE-Kondensation (Route a) und b)), POTTS-Methode (Route c)) und JAMESON-Methode (Route d)).

Die am häufigsten verwendete Ringschlussmethode zur Herstellung von substituierten Terpyridinen (6) stellt nach wie vor die KRÖHNKE-Kondensation dar^[41] (vgl. Abb. 2.3, Route a)). Hierbei werden Pyridiniumsalze 4 ($\text{X}^- = \text{Br}^-$ oder I^-) in Gegenwart von Ammoniumacetat mit einem Enon 3 kondensiert. Das Enon wird aus 2-Acetylpyridin und einem (hetero)aromatischen Aldehyd über eine Aldolkondensation hergestellt.^[42,43]

Alternativ kann ein 1,5-Diketon 5 über eine Michael-Aldolreaktion hergestellt werden, welches dann in Gegenwart von einem geeigneten Stickstofflieferanten einen Ringschluss vollzieht und so das Terpyridin 6 entsteht.^[44–46] Durch die KRÖHNKE-Kondensation können sowohl symmetrische (z.B. $\text{R}^1 = \text{R}^2$) als auch unsymmetrische Terpyridine (z.B. $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) in moderaten bis hin zu guten Ausbeuten erhalten werden. Allerdings ist die Art der Kondensation in einigen Punkten limitiert. So muss der Substituent R' ein (hetero)Aromat sein und empfindliche funktionelle Gruppen sind unter diesen Bedingungen nicht stabil. Aus diesem Grund wurden effizientere Varianten des Originalprotokolls entwickelt.

Des Weiteren entwickelte POTTS^[43] eine Ringschlussmethode über eine α -Oxoketen-dithioacetal-Methode (vgl. Abb. 2.3 Route c)) und JAMESON^[47] involvierte die Kondensation von *N,N*-Dimethylaminenon 10 mit 2-Acetylpyridinenolat (vgl. Abb. 2.3 Route d)). Jedoch machen Einschränkungen in Bezug auf die Strukturvielfalt diese Methoden weniger attraktiv als die KRÖHNKE-Kondensation. Dennoch ist die JAMESON-Methode derzeit die effizienteste, um das Terpyridingrundgerüst zu synthetisieren.

In jüngster Zeit wurde eine neue Variante der KRÖHNKE-Kondensation beschrieben, die SASAKI-Variante^[48] (s. Abb. 2.4). Hierbei können höhersubstituierte symmetrische Terpyridine, ausgehend von 2,6-Diacetylpyridin **13** hergestellt werden. Hierbei reagiert ein *bis*(Pyridinium)iodid **14** mit einem α,β -ungesättigten Aldehyd **15** bei 80 °C für 4 Stunden in der Anwesenheit von Ammoniumacetat, um so symmetrische Terpyridine in moderaten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten.

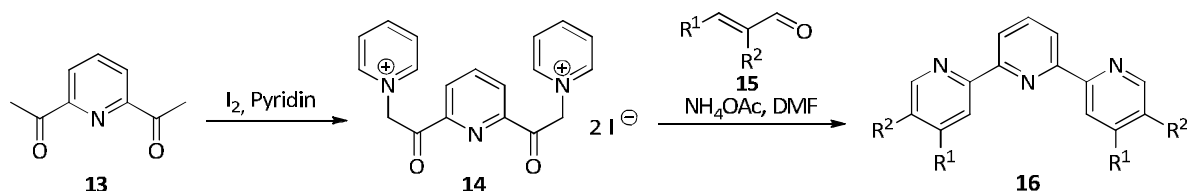


Abb. 2.4 SASAKI-Variante der KRÖHNKE-Kondensation.

2.1.1.2 Kreuzkupplungsreaktion

In den letzten zwei Jahrzehnten haben sich direkte Kreuzkupplungsreaktionen für die Synthese von Terpyridinen zu sinnvollen Alternativen zu den Ringschlussreaktionen entwickelt. Hierbei wurde ein besonderes Interesse auf die Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion gelegt, da diese die gewünschte Effizienz und Einfachheit mit kontrollierbaren Substitutionsmöglichkeiten verbindet. Dabei ist besonders die STILLE-Kupplung von Bedeutung, da sie vielseitig und selektiv ist, und somit die Möglichkeit besitzt, Terpyridinsynthesen in einem großen Maßstab durchzuführen.^[49]

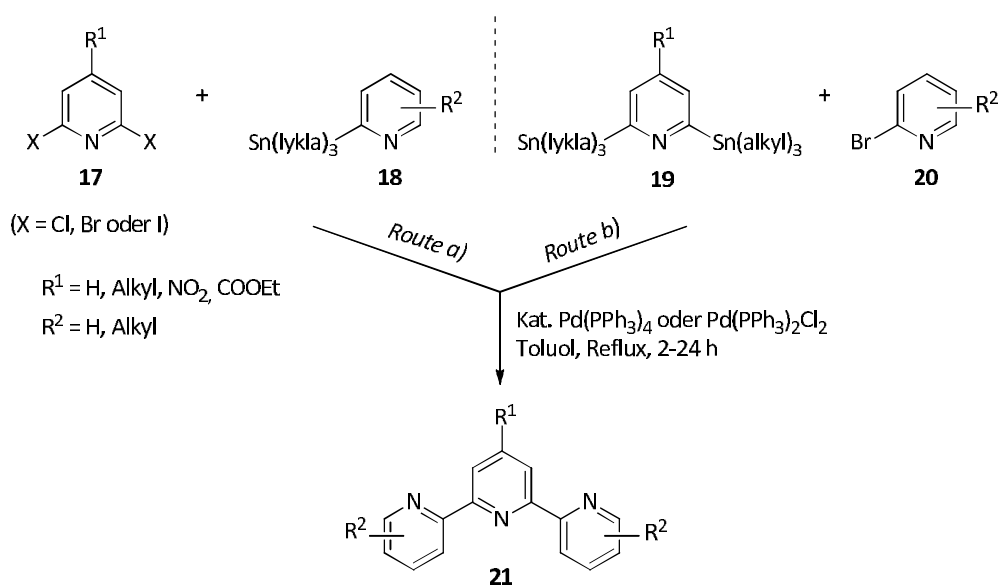


Abb. 2.5 Allgemeine Synthese eines substituierten Terpyridins via STILLE-Kreuzkupplungsreaktion.

So können funktionalisierte Terpyridine erhalten werden, indem ein 2,6-Dihalogenpyridin **17**, welches als zentraler Baustein dient, mit einem 2-(Trialkylstannyl)-pyridin **18** und einem Pd(0)-Katalysator umgesetzt wird^[50–57] (vgl. Abb. 2.5 Route a)).

Alternativ kann auch ein 2,6-*bis*(Trimethylstannyl)-pyridin **19**, welches als zentraler Ring dient, mit dem korrespondierenden 2-Brompyridin **20** gekuppelt werden^[58,59] (vgl. Abb. 2.5 Route b)).

2.1.2 Übergangsmetall-Komplexe

Seit dem ersten Bericht eines Terpyridin-Metall-Komplexes wurde eine enorme Vielfalt von Komplexen, in denen Terpyridin-Liganden mit Hauptgruppen-, Übergangs-, sowie Lanthanoiden/Actinoiden-Metallionen kombiniert wurden, veröffentlicht. Insbesondere stehen Komplexe mit d^6 - (z.B. Fe^{2+} , Ru^{2+} , und Os^{2+}), d^8 - (z.B. Ni^{2+} oder Pt^{2+}) oder d^{10} -Elektronenkonfiguration (z.B. Zn^{2+}) im Fokus der Forschung. Die Koordinationsgeometrie ändert sich je nach verwendetem Metallion. Allerdings ist eine (verzerrt)oktaedrische Konfiguration die meist verbreitete, wobei auch trigonal-bipyramidale Konfigurationen, (z.B. mit Kupfer(II)ionen) und quadratisch-planare Geometrien (z.B. mit Pd^{2+} , Pt^{2+} , oder Au^{2+} -Ionen) vorkommen. Die Stabilität und guten photophysikalischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften von manchen Terpyridin-Komplexen werden als Anwendung in der Katalyse, Photoelektronik und Biowissenschaften verwendet. So wird zum Beispiel der „schwarze Farbstoff“ **22** in Farbstoffzellen eingesetzt^[60] und der Pt^{2+} -Mono(terpyridin)-Komplex **23** (s. Abb. 2.6) als wirksames Antitumormedikament verwendet^[34].

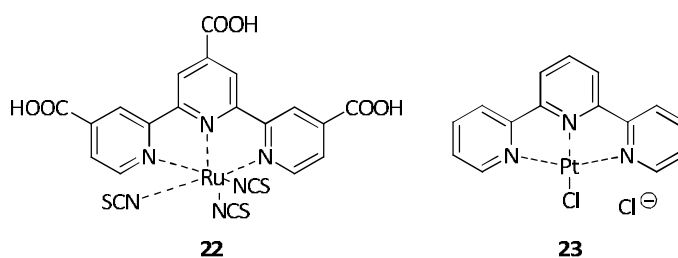


Abb. 2.6 Die Mono(terpyridin)-Komplexe **22** und **23**.

Bisterpyridin-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{tpy})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , PF_6^- etc.) sind für eine Vielzahl von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen bekannt.^[61] Die Stabilität dieser pseudo-oktaedrischen Komplexe lässt sich anhand der starken Metall-Ligand-Rückbindung ($d \rightarrow \pi^*$) und dem Chelat-Effekt der dreizähligen Liganden erklären.

Die Komplexe weisen verschiedene Stabilitäten je nach Metallion auf. Dieses zeigt sich in den Stabilitätskonstanten (K -Werte), wobei K_1 den Monoterpyridin-Komplex (1:1-Verhältnis von Ligand zu Metall) darstellt und K_2 den Bisterpyridin-Komplex (2:1-Verhältnis von Ligand zu Metall).

Tabelle 2.1 Stabilitätskonstanten verschiedener $[M(tpy)_2]^{2+}$ -Komplexe in Wasser bei 25 °C
(^aN.v.: nicht verfügbar.)

Metallion	Log K_1	Log K_2
Mn ²⁺	4.4	N.v. ^a
Fe ²⁺	7.1	13.8
Co ²⁺	8.4	9.9
Ni ²⁺	10.7	11.1
Zn ²⁺	6.7	5.2

Einige Stabilitäts-/Assoziationskonstanten für Terpyridin-Metall-Komplexe sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.^[62] Die Stabilitätskonstante des Komplexes ist sowohl Lösungsmittel- und Temperaturabhängig als auch abhängig von der Konzentration.

Um Komplexe vom Typ $[M(tpy)_2]^{2+}$ zu synthetisieren, gibt es zwei verschiedene Varianten. Zum einen ein einschrittiges Verfahren, wobei homoleptische Bisterpyridin-Komplexe entstehen, und zum anderen ein gerichtetes zweistufiges Verfahren, um heteroleptische Bisterpyridin-Komplexe zu erhalten (vgl. Abb.2.7).

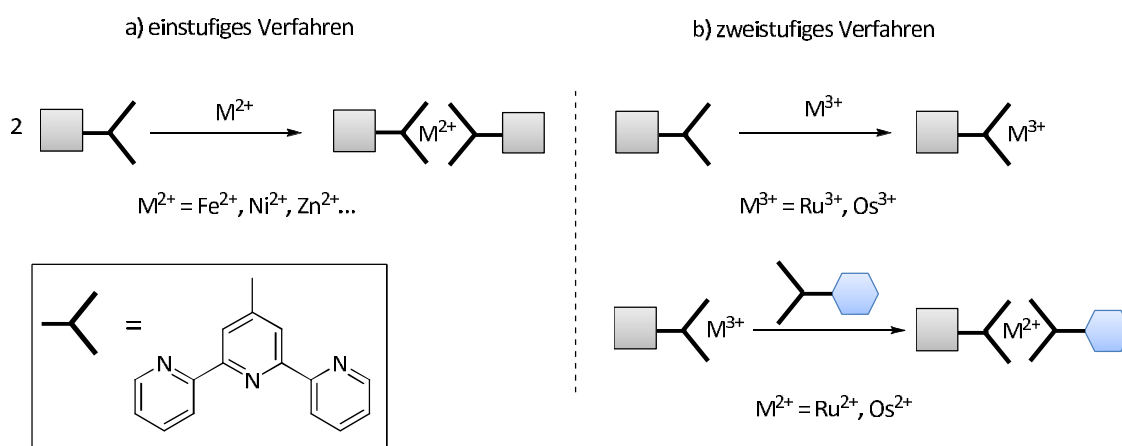


Abb. 2.7 Einstufiges und zweistufiges Verfahren um a) homoleptische oder b) heteroleptische Bisterpyridin-Komplexe darzustellen.

Für das erste Verfahren werden Liganden und Metalle (z.B. Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺) im Verhältnis 2:1 in Lösung zusammengegeben. Der Komplex bildet sich spontan und quantitativ aus. Soll ein Komplex hergestellt werden, der zwei verschiedene Terpyridinliganden enthält, so ist die erste Methode nicht sehr geeignet, da hier eine Mischung aus homo- und heteroleptischen-Komplexen entsteht. Deshalb wird auf Variante zwei (vgl. Abb.2.7 b)) zurückgegriffen, um reine hetero-Komplexe zu bilden, wobei Ru und Os sehr gut für dieses Verfahren geeignet sind. So wird in einem ersten Schritt ein 1:1-Terpyridin-Metall(III)-Komplex gebildet, welcher keinen weiteren

Terpyridinliganden bindet. In einem zweiten Schritt wird *in situ* das zweite Terpyridin zugegeben und das Metall zu der Metall(II)-Spezies reduziert.^[61]

Die UV/Vis-Absorptionsspektren aller Terpyridin-Metall-Komplexe zeigen eine ausgeprägte *bathochrome* Verschiebung der Ligand-bezogenen-Absorptionsbande (engl. ligand-centered LC)^[39] (s. Abb. 2.8 a)). Bei Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Bisterpyridin-Komplexen kann eine deutliche Metall-Ligand-Ladungstransfer-Bande (engl. metal-to-ligand-charge-transfer MLCT) beobachtet werden. Diese Absorption liegt im sichtbaren Bereich, weshalb die Komplexe eine intensive Farbe aufweisen (dunkelviolett für Fe^{2+} (s. Abb.2.8 b)) und rot für Ru^{2+}). Zudem kann bei dem Eisen(II)-Komplex eine weitere deutliche Bande beobachtet werden, die Metall-bezogene-Absorptionsbande (engl. metal-centered MC).

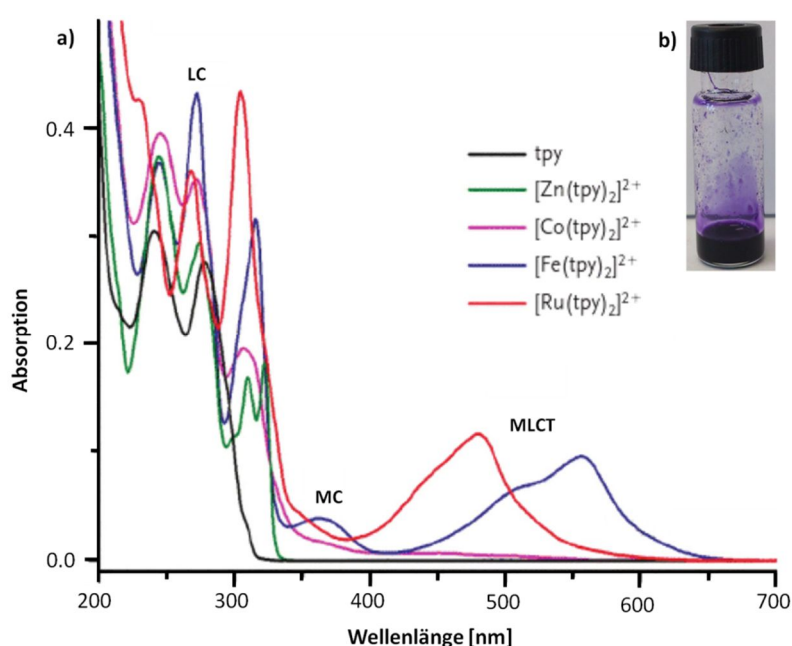


Abb. 2.7 a) UV/Vis-Absorptionsspektren von verschiedenen $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexen ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ru}^{2+}$) im Vergleich zu dem freien tpy-Liganden (alle Spektren wurden in Acetonitril gemessen). Reproduced with permission from Ref. 40. Copyright 2011 John Wiley and Sons, Inc. **b)** Dunkelviolette Farbe eines Eisen(II)-Terpyridin-Komplexes in DMSO.

Zudem können interessante Merkmale von Terpyridin-Komplexen im ^1H -NMR festgestellt werden. In den meisten Fällen unterliegt das Signal der 6,6''-Protonen des koordinierten Liganden einer charakteristischen Verschiebung im Gegensatz zum metall-freien Liganden (vgl. Abb. 2.8 a)). In einem oktaedrischen Komplex sind die Liganden senkrecht zueinander ausgerichtet, dadurch sind die 6,6''-Protonen des Bisterpyridin-Komplexes über der Ringebene des zentralen Pyridinringes des angrenzenden Liganden lokalisiert, was zu einer Hochfeldverschiebung dieser einzelnen Protonen führt (vgl. Abb. 2.8 b)). Abgesehen von dem Einfluss der Metall-Ligand-Koordination ist die chemische Umgebung insoweit verschieden, als dass in dem metall-freien Liganden alle Stickstoffatome eine *anti*-Orientierung aufweisen, wohingegen in dem Komplex eine *syn*-Orientierung vorliegt, welche benötigt wird, um die dreizählige Stickstoffkoordination zu

ermöglichen (s. Abb. 2.8 c)). Ausserdem werden die chemischen Signale bei einem Terpyridin-Eisen(II)-Komplex als breite Singulett dargestellt (vgl. Abb. 2.8 a)). Dieses ist sehr charakteristisch für einen Terpyridin-Eisen-Komplex.

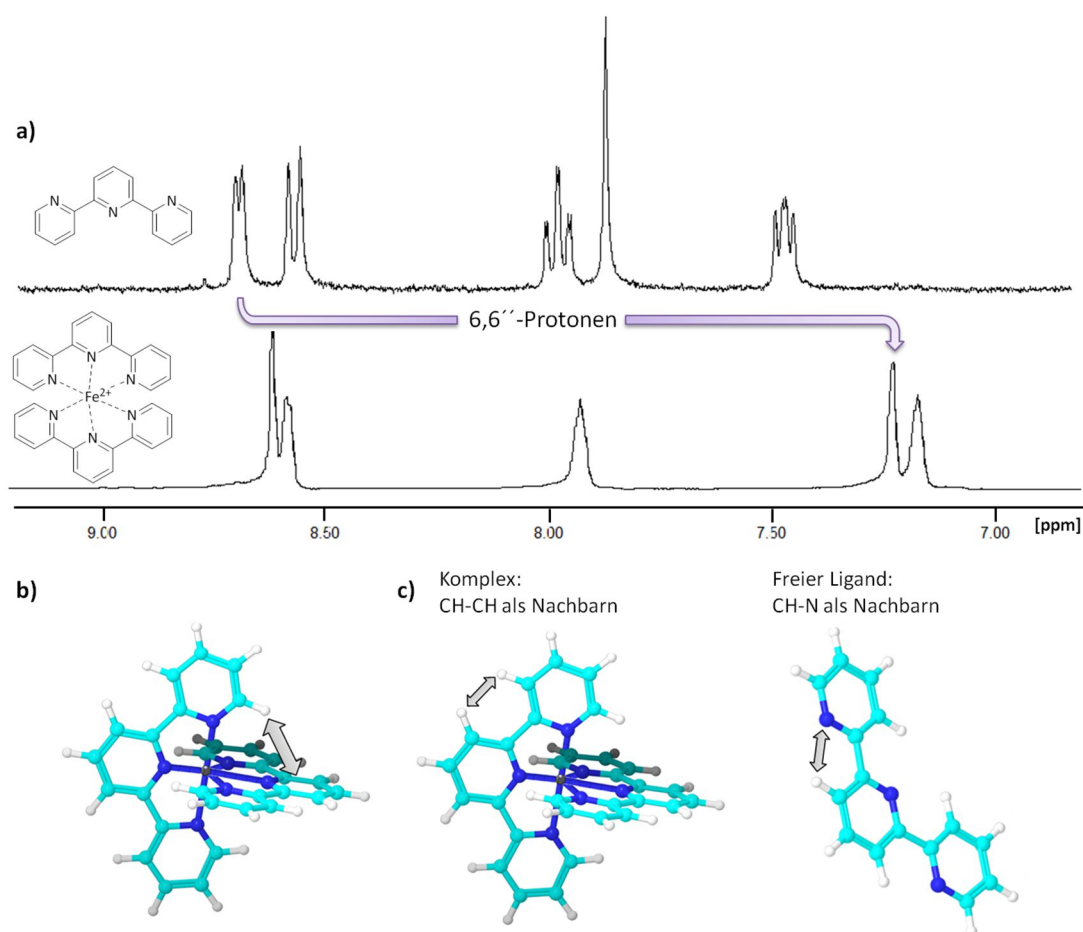


Abb. 2.8 a) Aromatischer Bereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eines tpy-Liganden (oben) und eines $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexen (unten) welches die Verschiebungen der Signale zeigt (beide Spektren wurden in DMSO gemessen); b) und c) die sterischen Wechselwirkungen in dem Komplex und im Liganden.

Terpyridine und ihre Derivate sind seit einigen Jahren besonders im Bereich der supramolekularen und Koordinationschemie, aber auch in der Materialwissenschaft von großem Interesse. So gibt es zahlreiche Beispiele für die Anwendungen von Terpyridinen. Sie reichen von optoelektronischen Geräten bis hin zu den Biowissenschaften. Das Feld der Terpyridine ist mittlerweile sehr groß geworden, für einen detaillierten Überblick sind die Bücher^[39,40,63] von SCHUBERT *et al.*, sowie einige Review-Artikel^[25–28,64,65] sehr zu empfehlen. Zudem werden in den nächsten Kapiteln immer wieder Beispiele gezeigt, die auf der Terpyridin-Chemie basieren. Aufgrund der Vielfalt der neugebildeten Terpyridin-Liganden können immer mehr Bausteine für metallosupramolekulare Polymere mit neuen und interessanten Eigenschaften erhalten werden. Was genau supramolekulare Polymere sind und wie diese gebildet werden wird im nächsten Kapitel beschrieben.

2.2 SUPRAMOLEKULARE POLYMERE

Synthetische Polymere sind Makromoleküle, in denen kleine Struktureinheiten über kovalente Bindungen, und daher meistens irreversibel, miteinander verbunden sind. Diese kovalenten Polymere werden umfassend in technischen Anwendungen und im täglichen Leben verwendet. Im Gegensatz zu diesen „klassischen“ Polymeren können supramolekulare Polymere als „die Bildung von polymeren Materialien *via* nicht-kovalenter Wechselwirkungen durch Selbstorganisation“^[66] definiert werden. Supramolekulare Polymere sind somit an der Schnittstelle zwischen der supramolekularen Chemie und der Polymerwissenschaft. Sie besitzen nicht nur die herkömmlichen polymeren Eigenschaften, sondern zusätzlich noch einzigartige Funktionen wie Recyclbarkeit, Anpassungsfähigkeit und Selbstheilungseigenschaften. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde die Selbstorganisation von Molekülen ein sehr wichtiges Teilgebiet der Polymerwissenschaften.

Ganz allgemein können supramolekulare Polymere in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden:

1.) die Hauptkettenpolymere und 2.) die Seitenkettenpolymere (s. Abb. 2.9). Supramolekulare Hauptkettenpolymere können als polymere Systeme beschrieben werden, die durch starke und gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkungen im Polymerrückgrat bzw. der Hauptkette zusammengehalten werden. Im Gegensatz dazu basieren die supramolekularen Seitenkettenpolymere auf einem kovalent gebundenen Polymerrückgrat, welches nicht-kovalente molekulare Erkennungseinheiten an den Seitenketten trägt und somit über Selbstorganisation funktionalisiert werden kann.



Abb. 2.9 Schematische Darstellung eines Hauptkettenpolymers (links) und eines Seitenkettenpolymers (rechts).

Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen, welche für den Aufbau von supramolekularen Polymeren verantwortlich sind, sind unter anderem Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Ligand-Koordinationen, ionische- und π - π - Wechselwirkungen und Wirt-Gast-Interaktionen. Dabei sind besonders Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Ligand-Koordinationen von Bedeutung.

Angesichts ihrer dynamischen und reversiblen Natur genauso wie ihrer einzigartigen physikalischen, wie auch chemischen Eigenschaften, weisen supramolekulare Polymere ein breites Anwendungsgebiet auf, welches von intelligenten Bauteilen bis hin zu bioaktiven Scaffolds, Nanotechnology und funktionellen Materialien reicht.^[67,68]

In den nächsten Kapiteln soll der Mechanismus der supramolekularen Aggregation erläutert werden, ebenso wie einige ausgewählte Beispiele. Das Feld der supramolekularen Polymere ist mittlerweile so groß geworden, das es nicht möglich ist auf alle System näher einzugehen, so dass hier nur ein grober Überblick über diese spannende Chemie gegeben werden soll. Für einen ausführlicheren Überblick soll auf die Bücher „Supramolecular Polymer Chemistry“^[69] von HARADA, „Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry“^[70] von STEED *et al.* und auf einige Review-Artikel^[66,68,71–79] hingewiesen werden.

2.2.1 Mechanismen der supramolekularen Aggregation

Der Mechanismus der nicht-kovalenten Polymerisation in der supramolekularen Chemie ist abhängig von den Wechselwirkungen, welche eine Rolle in dem Selbstorganisationsprozess spielen. Im Gegensatz zu den kovalenten Bindungen sind nicht-kovalente Wechselwirkungen sowohl temperatur-, als auch konzentrationsabhängig, wobei der Polymerisationsgrad beeinflusst wird. So steigt mit zunehmender Konzentration der Polymerisationsgrad, so dass sich aus einer verdünnten Lösung der Monomere bei höheren Konzentrationen ein supramolekulares Polymer ausbildet (vgl. Abb. 2.10). Für diesen Übergang von Monomeren zu Polymeren lassen sich drei Arten von supramolekularen Polymerisationsmechanismen definieren: isodesmisch, Ring-Ketten-Mechanismus und kooperativ.^[80,81] Die Unterschiede dieser drei Mechanismen sind in Abbildung 2.10 zusammengefasst.

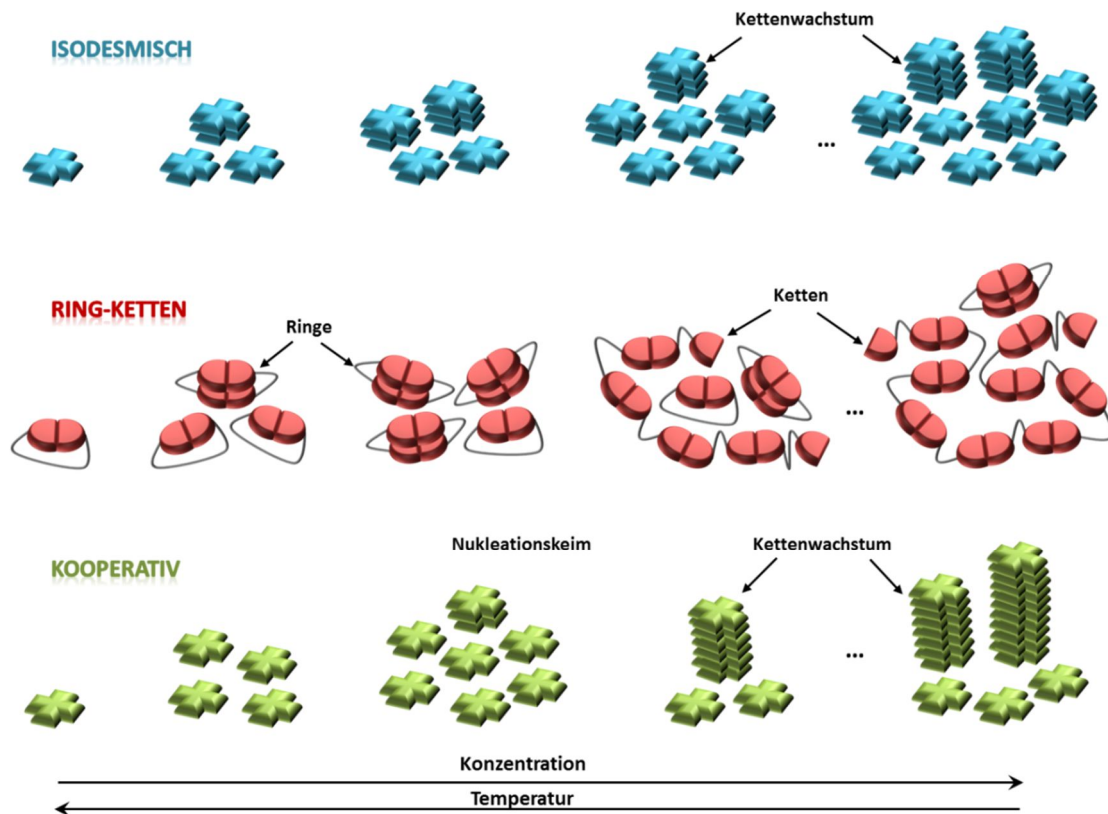


Abb. 2.10 Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur.

Der isodesmische Polymerisationsmechanismus kommt vor, wenn die Stärke der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Monomeren unabhängig von der Kettenlänge des Polymers ist. Die Polymerisation wird in diesem Fall nur von einer Bindungskonstante bestimmt. Jedes Monomer, welches der Polymerkette zugefügt wird, weist den gleichen Energiebetrag auf (vgl. Abb. 2.11).

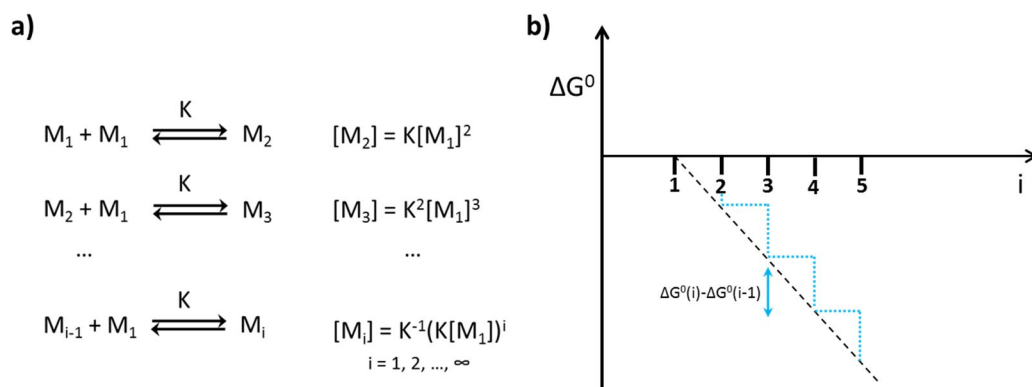


Abb. 2.11 Schematisches Energiediagramm (rechts) einer isodesmischen Polymerisation. (i = Anzahl der Aggregationsschritte). (links) Allgemeiner Ausdruck eines isodesmischen Prozesses (M_i entspricht der Konzentration des Monomers $[M]$ und K beschreibt die Gleichgewichtskonstante $[M^{-1}]$).

Aus diesem Grund gibt es im Falle des isodesmischen Polymerisationsmechanismus keine kritische Temperatur oder Konzentration, ab der eine Polymerisation beginnt. Der Polymerisationsgrad, und somit die Kettenlänge des Polymers, steigt also proportional zur Erhöhung der Konzentration des Monomers in Lösung oder bei abnehmender Temperatur.

Eine weitere Möglichkeit, um supramolekulare Polymere herzustellen, ist der Ring-Ketten-Mechanismus, welcher allerdings nur bei ditopischen Monomeren vorkommt, welche auch intramolekular wechselwirken können. Für diesen Mechanismus ist es charakteristisch, dass ein Gleichgewicht zwischen geschlossenen Ringen und linearen Polymerketten vorliegt. Unterhalb einer bestimmten Konzentration kommt es zu der Ausbildung von cyclischen Oligomeren und zu intramolekularen Ringschlüssen. Oberhalb dieser Konzentration öffnen sich diese Ringstrukturen und bilden durch intermolekulare Wechselwirkungen lineare Polymerketten aus (s. Abb. 2.12). Es herrscht somit eine thermodynamische Konkurrenzsituation zwischen diesen beiden Systemen. Beide Prozesse werden von unterschiedlichen Bindungskonstanten definiert, welche durch die effektive Molarität beschrieben werden können. Hierbei ist die effektive Molarität (EM) gleich dem Verhältnis aus der Ringbildungs-Bindungskonstante K_{intra} zu der Polymerkettenbildungs-Bindungskonstante K_{inter} ($\text{EM} = K_{\text{intra}}/K_{\text{inter}}$). Die kritische Polymerisationskonzentration hängt größtenteils von der Länge und der Flexibilität der Linker der Monomere ab. Besonders bei niedrigen Konzentrationen überwiegen die cyclischen Oligomere. Der Grad der Polymerisation ändert sich abrupt, wenn die kritischen Bedingungen erreicht sind, so dass durch geringe Änderung in der Konzentration die makroskopischen Eigenschaften teilweise drastisch verändert werden können.

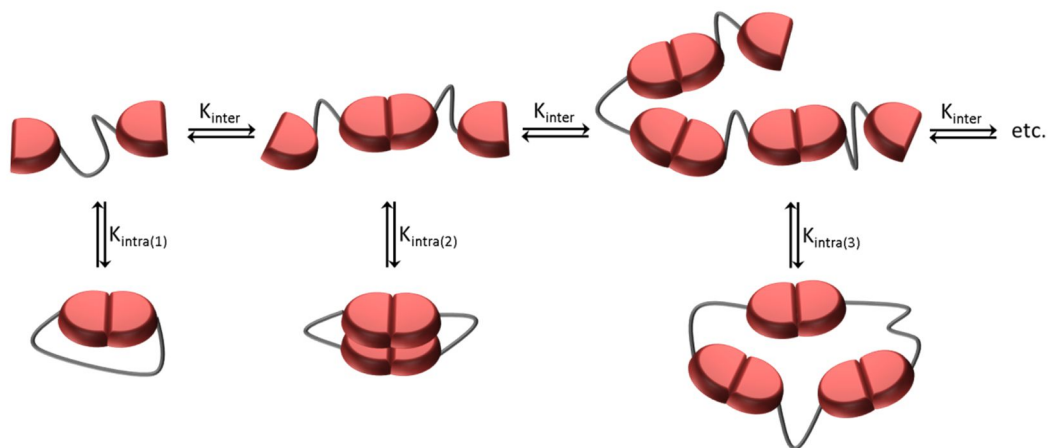


Abb. 2.12 Schematische Darstellung des Ring-Ketten-Mechanismus mit den jeweiligen Assoziationskonstanten K_{inter} und K_{intra} .

Die dritte Möglichkeit zur supramolekularen Polymerisation ist der kooperative Mechanismus. Dieser wird durch ein nicht-lineares Wachstum der Polymere charakterisiert. Dieser Mechanismus schließt zwei verschiedene Phasen der Selbstaggregation ein: erstens eine thermodynamisch weniger begünstigte Nukleations-Phase gefolgt von einer begünstigten Polymerisationsphase. Bei diesem Mechanismus sind die nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Monomeren

eher schwach, daher ist das anfängliche Kettenwachstum stark eingeschränkt. Nachdem sich allerdings ein Nukleus einer bestimmten Größe gebildet hat, steigt die Bildungskonstante. Durch die Zugabe von mehr Monomeren wird dieser Vorgang begünstigt und ab diesem Punkt ist das Polymerwachstum eingeleitet. Lange lineare Polymere lassen sich jedoch nur oberhalb einer kritischen Konzentration und unterhalb einer kritischen Temperatur erhalten.

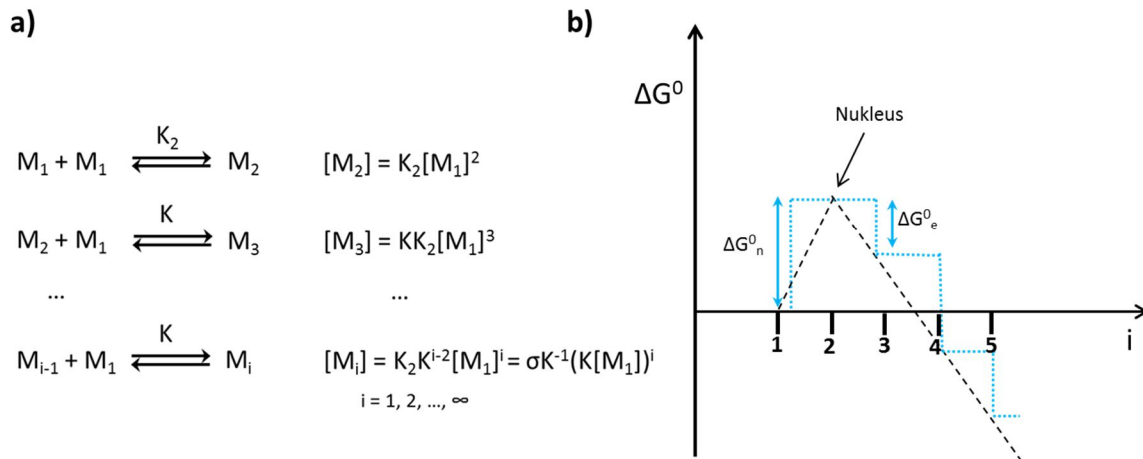


Abb. 2.13 Schematisches Energiediagramm (rechts) einer kooperativen Polymerisation. (i = Anzahl der Aggregationsschritte). (links) Allgemeiner Ausdruck eines kooperativen Prozesses (σ entspricht dem Verhältnis der beiden Assoziationskonstanten (K_2/K)).

Zusammenfassend kann man also festhalten:

- Bei dem isodesmischen Polymerisationsmechanismus ist jeder Polymerisationsschritt thermodynamisch identisch. Hier gibt es keine kritische Temperatur oder Konzentration die überschritten werden muss, um polymere Strukturen zu erhalten.
- Bei dem Ring-Ketten-Mechanismus besteht ein Gleichgewicht zwischen Ringen und Ketten. Diese Ketten können erst nach einer Überschreitung einer kritischen Konzentration bzw. Unterschreitung einer kritischen Temperatur erhalten werden.
- Bei dem kooperativen Mechanismus gibt es zwei Phasen, um Polymere zu bilden. Zuerst wird eine Keimbildung benötigt, die von einem Kettenwachstum gefolgt wird. Auch hier gibt es eine kritische Konzentration bzw. Unterschreitung einer kritischen Temperatur die überschritten werden muss.

Im nächsten Kapitel sollen einige ausgewählte Beispiele für supramolekulare Polymere und deren Anwendungen diskutiert werden.

2.2.2 Anwendungen und einige ausgewählte Beispiele

Das erste Beispiel eines supramolekularen Polymers, welches auf Wasserstoffbrückenbindungen basiert, wurde 1990 von LEHN entwickelt. So gelang es, ein flüssigkristallines Polymer durch eine wasserstoffbrücken-vermittelte Assoziation von zwei komplementären Komponenten herzustellen. Durch die Umsetzung der komplementären Heterocyklen 2,6-Diaminopyridin (P) und Uracil (U) mit Derivaten von *L*-, *D*- oder *meso*-Weinsäure (L) ergaben sich die Substanzen LP₂, LU₂, MP₂, MU₂, usw., deren gleiche Hälften über je drei Wasserstoffbrückenbindungen Assoziate bilden können.^[82,83] Eine vereinfachte Darstellung dieses Polymers ist in Abb. 2.14 gezeigt. Aufgrund von Festkörper-Polymorphie sind die reinen Verbindungen Feststoffe mit einem mehr oder weniger komplizierten Schmelzverhalten. Im Gegensatz dazu bilden die 1:1-Gemische (LP₂ + LU₂) und (MP₂ + MU₂) eine thermotrope Mesophase von unterhalb Raumtemperatur bis über 200 °C.^[82]

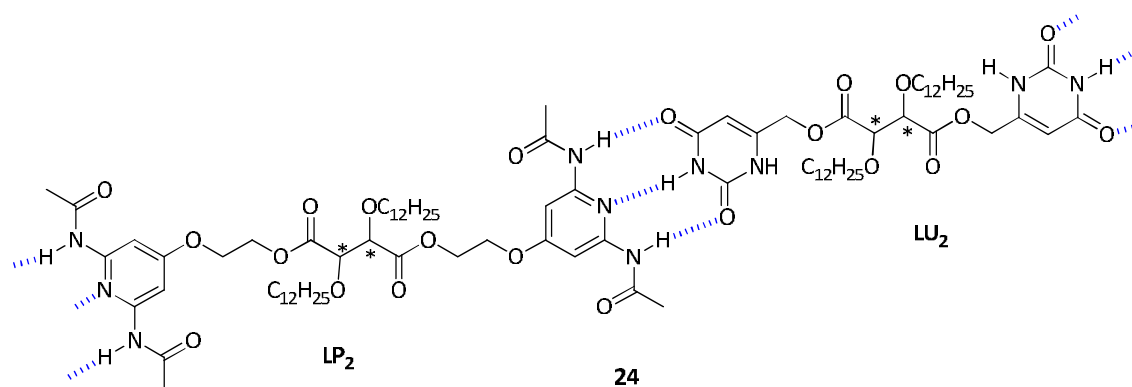


Abb. 2.14 Ausschnitt aus dem supramolekularen Polymer von LEHN, hier mit den Einheiten LP₂ und LU₂.

Auch MEIJER *et al.* synthetisierten ein supramolekulares Polymer mit neuartigen makroskopischen Eigenschaften. Hierzu wurde ein Harnstoffpyrimidon (UPy), mit einem Poly(ethylen/butylen), welches über endständige Hydroxylgruppen verfügt, funktionalisiert.^[84–86] Das so erhaltene telechele Polymer **25** (s. Abb. 2.15) ist ein hochmolekularer elastischer Film (vgl. Abb. 2.15 b) Mitte), welcher durch die Dimerisierung der UPy-Einheiten entsteht ($K_{\text{dim}} > 10^7 \text{ M}^{-1}$ in CHCl₃).^[87,88] Im Gegensatz dazu ist Poly(ethylen/butylen) eine hochviskose Flüssigkeit. Das zudem Interessante an diesem System ist seine Schaltbarkeit. So wird der elastische Film durch Erhitzen zu einer viskosen Flüssigkeit, durch das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen. Nach Abkühlung kann der elastische Film jedoch zurück gewonnen werden (vgl. Abb. 2.15).

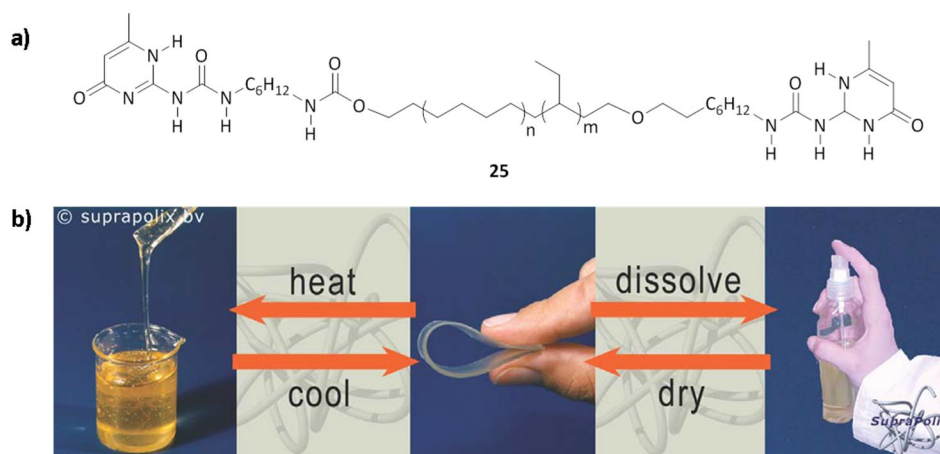


Abb. 2.15 a) Das supramolekulare Polymer **25**, b) zeigt die Phasenunterschiede des gummiartigen Materials. Reproduced from Ref. 68 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Weitere Studien haben ergeben, dass sich dieses Konzept generell auf telechale Polymere wie Polyether, Polyester und Polycarbonate anwenden lässt. Hierbei werden neue supramolekulare Materialien erhalten, welche die mechanischen Eigenschaften von „klassischen“ Polymeren, mit denen von niedrig schmelzenden niedermolekularen organischen Verbindungen vereinen.

Die beiden gezeigten supramolekularen Polymere basieren auf Wasserstoffbrückenbindungen. Da diese allerdings nur eine geringe Bindungsstärke in polaren Lösemitteln aufweisen, sind für eine stabile Selbstassoziation von Molekülen in polaren Lösemitteln weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie ionische, oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen, nötig.

Ein sehr interessantes und zugleich wichtiges Bindungsmotiv in diesem Zusammenhang stellt das von SCHMUCK entwickelte selbstkomplementäre 5-Guanidinio-carboxylpyrrol-2-carboxylat-Zwitterion **26** dar^[89] (vgl. Abb. 2.16). Das Besondere an diesem Baustein ist die Kombination von ionischen Wechselwirkungen mit einem perfekt aufeinander abgestimmten Wasserstoffbrückenmuster, was zu einer effizienten Homodimerisierung zweier Moleküle führt (s. Abb. 2.16).

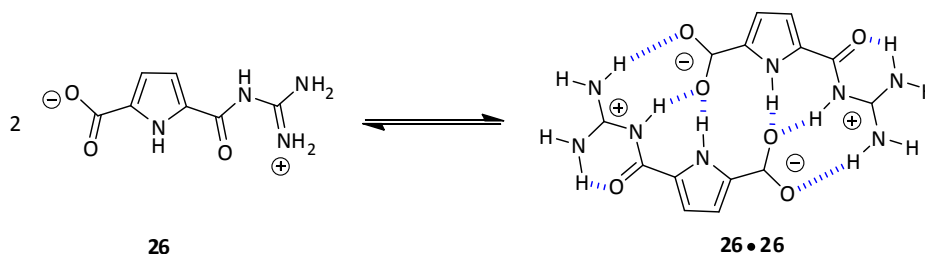


Abb. 2.16 Das 5-Guanidiniocarbonylpyrrol-2-Carboxylat-Zwitterion **26** und das entsprechende Dimer.

So bildet das Zwitterion **26** selbst in polaren organischen Lösemitteln wie DMSO sehr stabile Dimere ($K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$) und auch in reinem Wasser findet eine Dimerisierung statt ($K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$).^[89] Diese Dimere sind so stabil, dass erst bei einer Konzentration $< 3 \text{ mM}$ das

Zwitterion in der monomeren Form in Wasser vorliegt; in DMSO konnte keine Dissoziation der Dimere beobachtet werden.

So konnten SCHMUCK *et al.* ein sehr interessantes Polymer entwickeln, welches auch in DMSO stabil ist. Hierzu wurde ein Derivat des Zwitterions **26** (vgl. Abb. 2.16) dreimal an den flexiblen Linker Tris(2-aminoethyl)amin (TAEA) gekuppelt. Das resultierende dreifache Zwitterion **27** (s. Abb. 2.16) zeigt ein stark hierarchisches Selbstassemblierungsverhalten.^[90] So bilden sich bei niedriger Konzentration in Lösung Dimere aus, welche sich bei Erhöhung der Konzentration zu 2-dimensionalen Bändern anordnen. Diese Bänder aggregieren in Lösung weiter zu supramolekularen Nanosphären (s. Abb. 2.17).

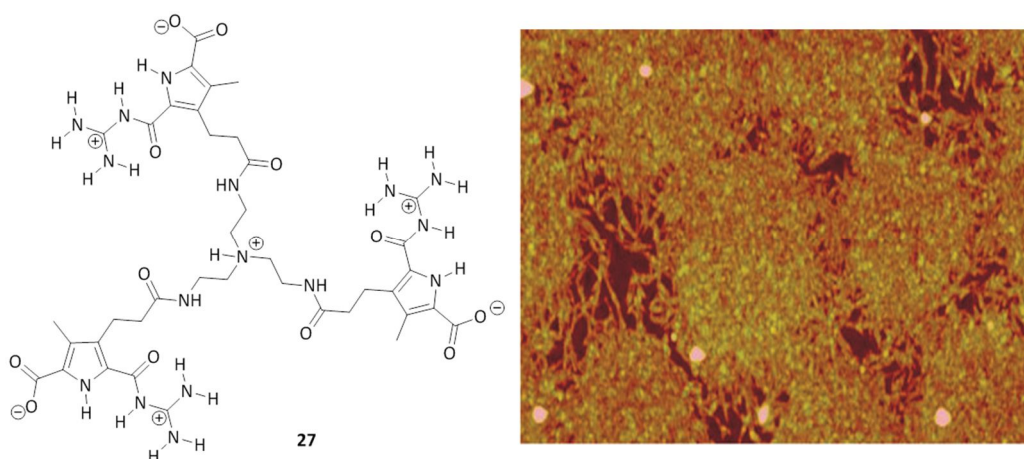


Abb. 2.17 links: Struktur des dreifach Zwitterions **27**, rechts: AFM-Bild das die Nanosphären zeigt, aufgenommen auf einer Mica-Oberfläche. Reproduced from Ref. 90 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Ein supramolekulares Polymer, welches auf Metall-Ligand-Koordinationen basiert, konnte von BECK *et al.* dargestellt werden.^[81,91] Sie synthetisierten das metallosupramolekulare Polymer **28**, welches bei Raumtemperatur einen elastischen Film bildet (s. Abb. 2.18).

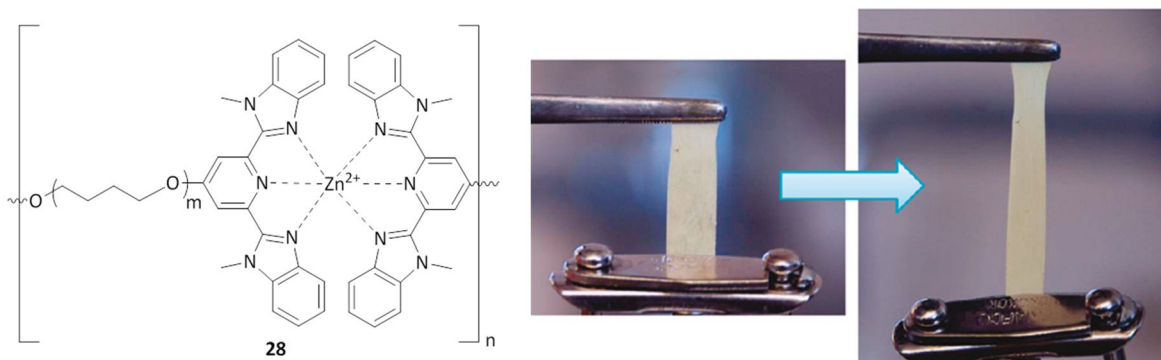


Abb. 2.18 links: Struktur des metallosupramolekularen Polymers **28**, rechts: Strecken des Polymers **28**. Reprinted with permission from *Macromolecules*, **2009**, 42, 6823-6835. Copyright (2009) American Chemical Society.

Ein weiteres sehr interessantes supramolekulares Polymer konnten LEIBLER *et al.* darstellen.^[68,92] Sie haben niedermolekulare Moleküle (**29-31**, s. Abb. 2.19), welche auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren, mit flexiblen Linker (**32, 33**, s. Abb. 2.19) verbunden. Hierbei konnte ein gummiartiges supramolekulares Polymer erhalten werden, was zudem über Selbstheilungseigenschaften bei Raumtemperatur verfügt.

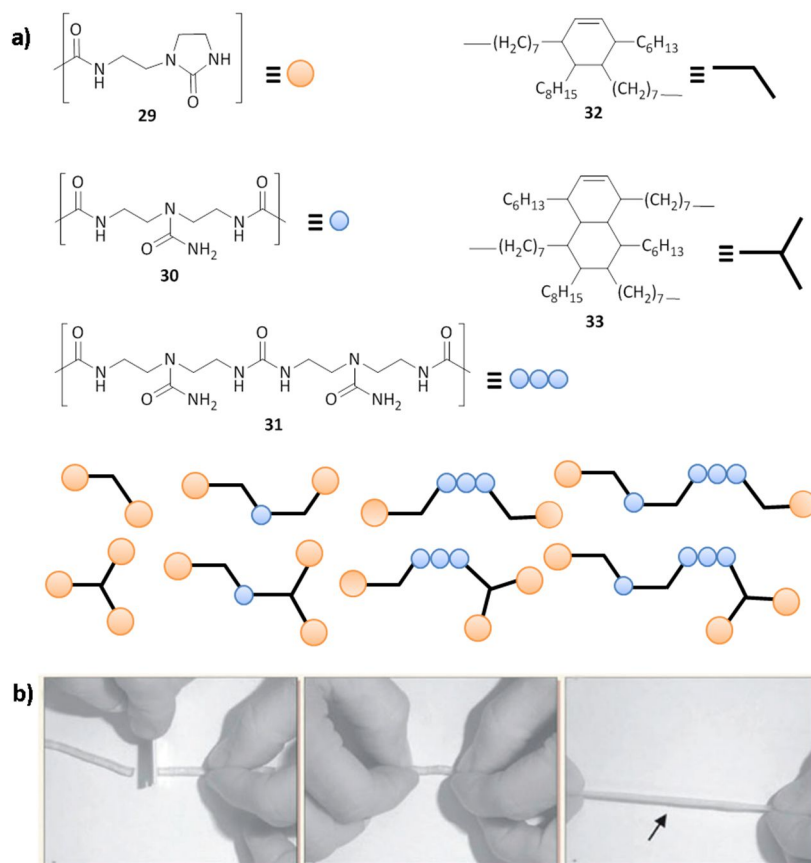


Abb. 2.19 a) Die Komponenten des gebildeten Netzwerkes des selbstheilenden gummiartigen Polymers. Die verschiedenen Wasserstoffbrücken-basierten Gruppen (**29, 30** und **31**) und die flexiblen Linker (**32**, und **33**). b) Bildliche Darstellung des Gummis, welcher geteilt wird und an den freien Enden wieder zu einem Stück zusammengesetzt wird. Reproduced from Ref. 68 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieses Molekül ist, das es thermisch schaltbar ist. Wird das Gummi auf eine Temperatur von 90 °C erwärmt, so verhält es sich wie ein Weichgummi, wohingegen bei einer Temperatur von 160 °C das Material eine viskoelastische Flüssigkeit wird, die so in jede Form gebracht werden kann. Erkalte diese Form, bildet sich das Gummi wieder zurück und behält die vorher eingestellte Form. Allerdings sind, wie oben erwähnt, das erstaunlichste an diesem Material die selbstheilenden Eigenschaften. Wenn das Material bricht oder durchgeschnitten wird und die zwei Hälften wieder miteinander in Kontakt gebracht werden, können sie sich selbst heilen. Dieses erfolgt schon bei Raumtemperatur; ein Erhitzen oder Druck ist dafür nicht nötig (vgl. Abb. 2.19). Der vorgeschlagene Mechanismus für diese selbstheilenden Eigenschaften liegt in der Dynamik und der Dichte der stark assoziierten Wasserstoffbrücken-

bindung-donor- bzw. akzeptor-tragenden Gruppen die sich an den gebrochenen Oberflächen vereinigen.

Die beschriebenen Beispiele zeigen, dass supramolekulare Polymere mittlerweile in einem sehr großen Anwendungsbereich zu finden sind. Eine zusätzliche Funktionalität können supramolekulare Polymere dadurch erlangen, wenn sie über mehrere, orthogonale Bindungsmotive verfügen. Dieses Thema soll im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

2.3 ORTHOGONALE WECHSELWIRKUNGEN

Das Konzept der Orthogonalität^[93,94] hat verschiedenste Bereiche der kovalenten Chemie revolutioniert und wurde zunächst im Zusammenhang mit der Schutzgruppen-Chemie geprägt. In jüngster Zeit wird der Begriff „orthogonal“ auch in der supramolekularen Chemie für Systeme verwendet, bei denen verschiedene Arten von nicht-kovalenten Wechselwirkungen sich nicht gegenseitig beeinflussen.^[94–96]

Supramolekulare Polymere, die durch orthogonale nicht-kovalente Wechselwirkungen aufgebaut sind, können Materialien mit neuen Strukturen, sowie interessanten und neuartigen Eigenschaften ausbilden.^[97] Ein weiterer nennenswerter Punkt ist, dass sich Monomere mit orthogonalen Wechselwirkungen durch Selbstorganisation kontrolliert zusammenlagern und somit die Materialeigenschaften der Oligomere bzw. Polymere beeinflusst werden können.

So ist es möglich, dass diese supramolekularen Polymere durch verschiedene externe Stimuli in ihren Eigenschaften beeinflusst werden können und somit Materialien entstehen, die besonders in ihrer Anpassungsfähigkeit an neue Bedingungen, wie auch ihrer Reversibilität von Interesse sind.

Orthogonale Wechselwirkungen lassen sich allgemein in zwei Klassen unterteilen:

1.) homogene orthogonale Wechselwirkungen und 2.) heterogene orthogonale Wechselwirkungen. In den folgenden Kapiteln sollen diese zwei Punkte ausführlich diskutiert werden, wobei das Hauptaugenmerk auf den heterogenen orthogonalen Wechselwirkungen liegt, da diese von besonderer Bedeutung für supramolekulare Polymere sind.

2.3.1 Homogene orthogonale Wechselwirkungen

In diesem Kapitel sollen supramolekulare Strukturen beschrieben werden, die über homogene orthogonale Wechselwirkungen verfügen. Diese Moleküle weisen dementsprechend nur eine Art von nicht-kovalenten Wechselwirkungen auf.

Dabei sollen speziell solche Systeme diskutiert werden, die nur über Metall-Ligand-Koordinationen miteinander verknüpft sind, über Wasserstoffbrückenbindungs-motive miteinander wechselwirken und über eine Wirt-Gast-Beziehung in Kontakt stehen.

2.3.1.1 Metall-Ligand-Koordinationen

Die Metall-Ligand-Koordination ist eine stark gerichtete Wechselwirkung mit einer hohen Assoziationskonstante und reversiblen Eigenschaften. Diese Eigenschaften lassen sich leicht durch die Wahl des Metalls oder des Liganden variieren und verändern.^[98]

Als Beispiel haben WANG *et al.* ein neuartiges supramolekulares Polymernetzwerk über einen zweistufigen Prozess synthetisiert, welches durch die Selbstorganisation über bimetallisches Polymer gebildet wird.^[99] Das homoditopische Monomer **34** (s. Abb. 2.20 a)) ist so aufgebaut, dass es an jedem Ende eine Terpyridineinheit trägt, welche durch einen Linker und zwei 1,2,3-Triazoleinheiten in der Mitte des Moleküls miteinander verbunden ist. Wird diesem Monomer in einem ersten Schritt FeCl_2 zugeführt, so entsteht durch die Komplexbildung des Eisens durch die Terpyridineinheit ein lineares supramolekulares Polymer (s. Abb. 2.20 b)).

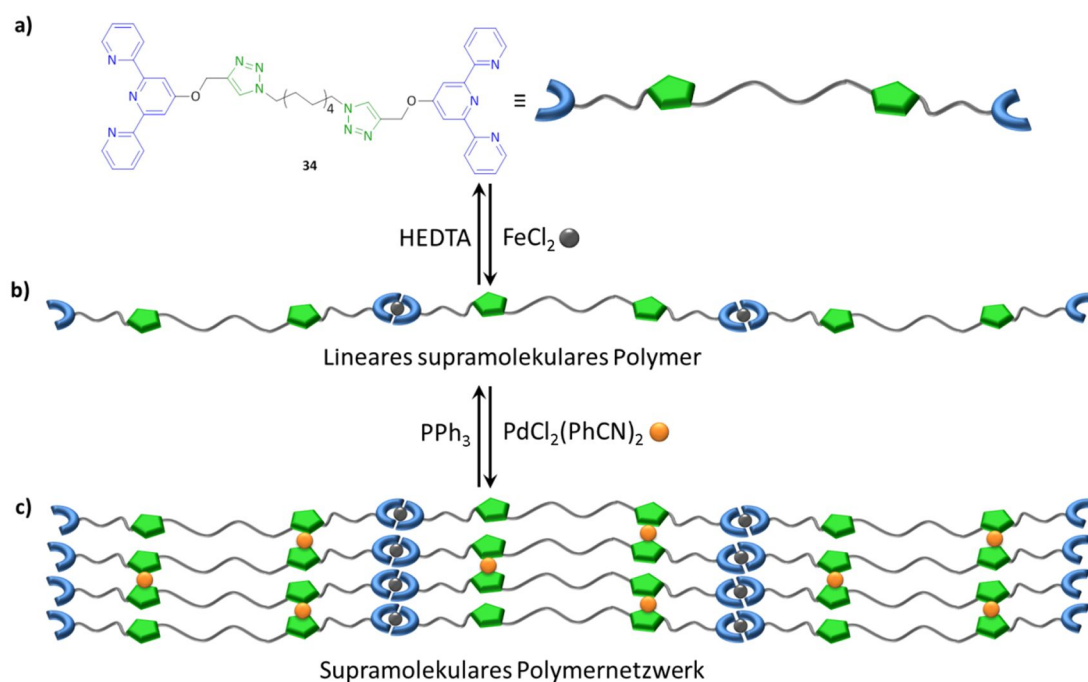


Abb. 2.20 Schematische Darstellung der hierarchischen Selbstassemblierung des supramolekularen Polymernetzwerkes durch das homoditopische Monomer **34**.

Wird in einem zweiten Schritt die Metallverbindung $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ zu dem System gegeben, so wird dieses durch die Triazol-Einheit in der Mitte des Moleküls effizient komplexiert, wodurch ein

supramolekulares Netzwerk ausgebildet wird (vgl. Abb. 2.20 c)). Das Molekül **34** ist in der Lage vom Monomer zum linearen Polymer und zum Polymernetzwerk reversibel geschaltet zu werden. So können beide Metalle selektiv durch konkurrierende Komplexliganden gebunden werden. All diese Prozesse sind reversibel und einzeln steuerbar.

2.3.1.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen haben sich als besonders geeignetes Bindungsmotiv für supramolekulare Strukturen erwiesen. So handelt es sich bei Wasserstoffbrückenbindungen um eine Wechselwirkung mit nur einer geringen Bindungskonstante, jedoch können Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund ihrer hohen Direktionalität leicht kombiniert und gezielt designt werden.

WECK *et al.* entwickelten 2010 ein supramolekulares ABC-Triblock Copolymer, welches über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen telechelen Polymeren aufgebaut ist.^[100] Hierbei wurden zwei Rezeptorpaare verwendet, deren Wasserstoffbrückenbindungsmotive individuell und orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Der Schlüsselschritt für solche Systeme stellt die erfolgreiche Synthese eines heterotelechelen Polymers dar, welches über zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive an den jeweiligen Molekülenden verfügt. WECK *et al.* synthetisierten dementsprechend das Molekül **35 Teil a**, welches an dem einen Ende über einen sogenannten Hamiltonrezeptor verfügt und an dem anderen Ende über eine 2,7-Diamido-1,8-naphthyridin (DAN)-Einheit (vgl. Abb. 2.21 a)). Desweiteren wurden die beiden dazu komplementären monotelechelen Polymere **35 Teil b** und **c** hergestellt, welche über eine Cyanursäure-(CA)- bzw. eine Ureidoguanosin-(UG)- Endgruppe verfügen (s. Abb. 2.21 b) und c)). Werden diese drei Polymere zusammengegeben, so entsteht das supramolekulare Polymer **35**, wobei der Hamiltonrezeptor mit der CA-Einheit verlinkt und die DAN-Einheit mit der UG-Endgruppe wechselwirkt.

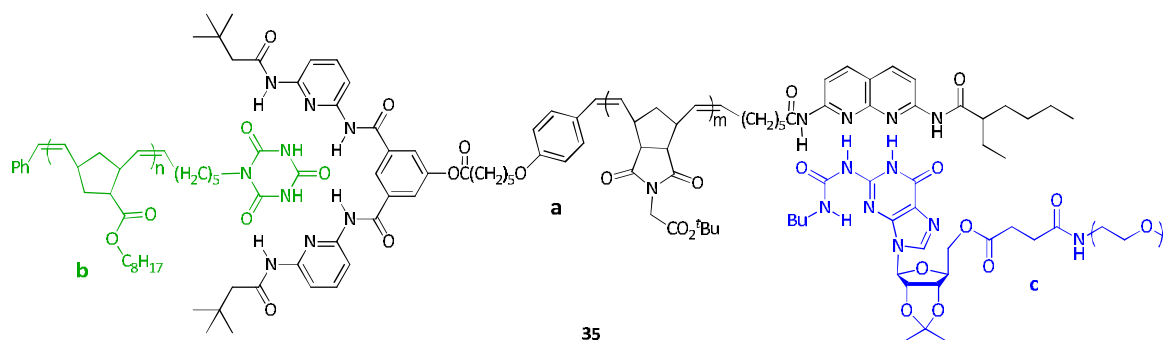


Abb. 2.21 Darstellung des supramolekularen Polymers **35** durch die Polymere **a**, **b** und **c**.

2.3.1.3 Wirt-Gast-Erkennung

Basierend auf dem Prinzip des „self-sorting“^[101,102] (engl. für selbstsortierend) von zwei verschiedenen Kronenether-basierenden Wirt-Gast-Wechselwirkungen haben HUANG *et al.* zwei heteroditopische Monomere **36** + **37** konstruiert, welche als Erkennungseinheit einen Kronenether tragen.^[103] Diese Monomere können durch Selbstorganisation ein supramolekulares alternierendes Copolymer **38** bilden (vgl. Abb. 2.22), wobei sich die Monomere **36** und **37** alternierend anordnen, was aufgrund der jeweils höheren Affinität des kationischen Endes für den jeweils anderen Kronenethers möglich ist.

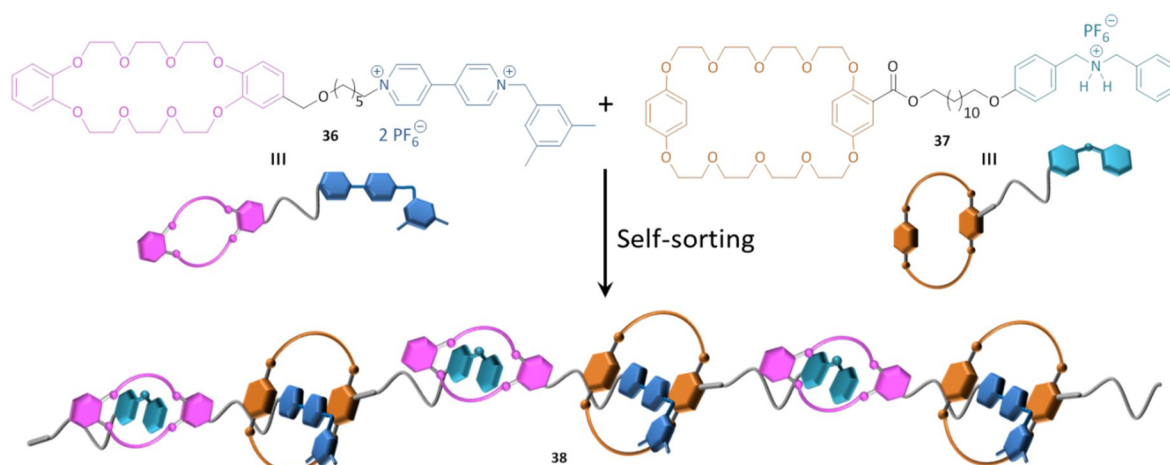


Abb. 2.22 Die Bildung des supramolekularen alternierenden Copolymers **38** durch self-sorting der heterotopischen Monomere **36** und **37**.

Werden die Monomere **36** und **37** äquimolar in Lösung zusammen gegeben und das Lösemittel entfernt, so können amorphe, flexible und transparente Filme beobachtet werden. Zudem lassen sich die supramolekularen Polymerstränge auch in Form von stäbchenförmigen Fasern mit einem Durchmesser von 6.25 μm beobachten, wenn eine hochkonzentrierte Lösung mittels eines Rasterelektronenmikroskops (engl. *scanning electron microscope SEM*) vermessen wird (s. Abb. 2.23).

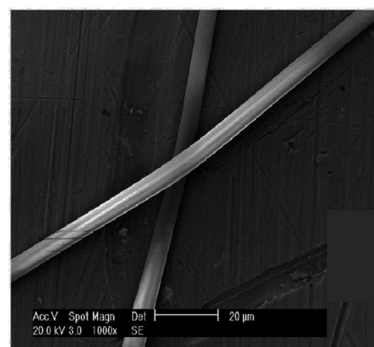


Abb. 2.23 SEM-Aufnahme (Goldbeschichtet) der Fasern die durch eine hoch konzentrierte Lösung von **36** und **37** geformt wurde. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 11254-11255. Copyright (2008) American Chemical Society.

2.3.2 Heterogene orthogonale Wechselwirkungen

Die Einführung von verschiedenen Typen von hochspezifischen, sich nicht gegenseitig beeinflussenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen in einem supramolekularen System eröffnet zahlreiche Möglichkeiten, welche in Systemen mit homogenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen nicht zur Verfügung stehen. So können solche durch verschiedene externe Stimuli selektiv beeinflusst werden, indem die verschiedenen Wechselwirkungen dieser Systeme unabhängig voneinander adressiert und geschaltet werden

Unter den vielen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die in supramolekulare Polymere eingebaut werden, gehören die Metall-Ligand-Koordinationen und die Wasserstoffbrückenbindungen zu den am häufigsten verwendeten. Aus diesem Grund sollen hier nur solche supramolekularen Polymere beschrieben werden, welche durch orthogonale Selbstassemblierung durch die Kombination von Metall-Ligand-Koordination mit anderen Wechselwirkungen und die orthogonale Selbstassemblierung durch die Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wechselwirkungen aufgebaut sind.

2.3.2.1 Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Wasserstoffbrückenbindungen

REINHOULD berichtete 1997 von der ersten Nanostruktur, die sich spontan durch zwei verschiedene supramolekulare Wechselwirkungen ausbilden kann^[94,104] (s. Abb. 2.24).

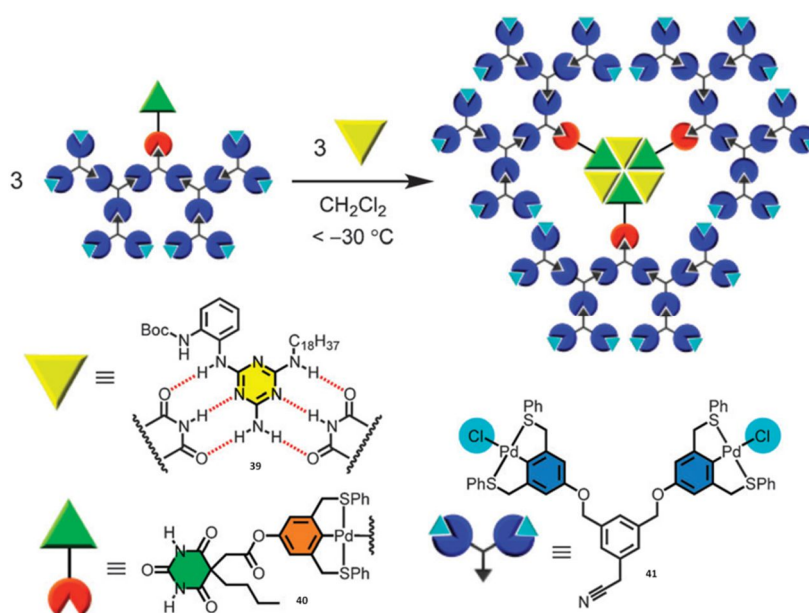


Abb. 2.24 Das von REINHOULD synthetisierte supramolekulare Dendrimer basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Ligand-Koordinationen. Reproduced from Ref. 94 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Das so erhaltene Dendrimer-System wurde mittels Wasserstoffbrückenbindungen auf der einen Seite und durch Metall-Ligand-Koordination auf der anderen Seite ausgebildet.

Ein anderes interessantes Beispiel von der Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Wasserstoffbrückenbindungen wird durch *SCHUBERT et al.* dargelegt. Sie haben ein neuartiges Molekül entwickelt, welches sowohl eine Terpyridin-Gruppe enthält, als auch eine 2-Harnstoff-4[¹H]-pyrimidinon-Gruppe^[105] (s. Moleküle **42** in Abb. 2.25 a)). Dieses Molekül kann nach der Zugabe eines Metalls (z.B. Fe^{2+} , Zn^{2+}) durch Selbstorganisation lineare metallosupramolekulare Polymere ausbilden (vgl. Abb. 2.25 b)).

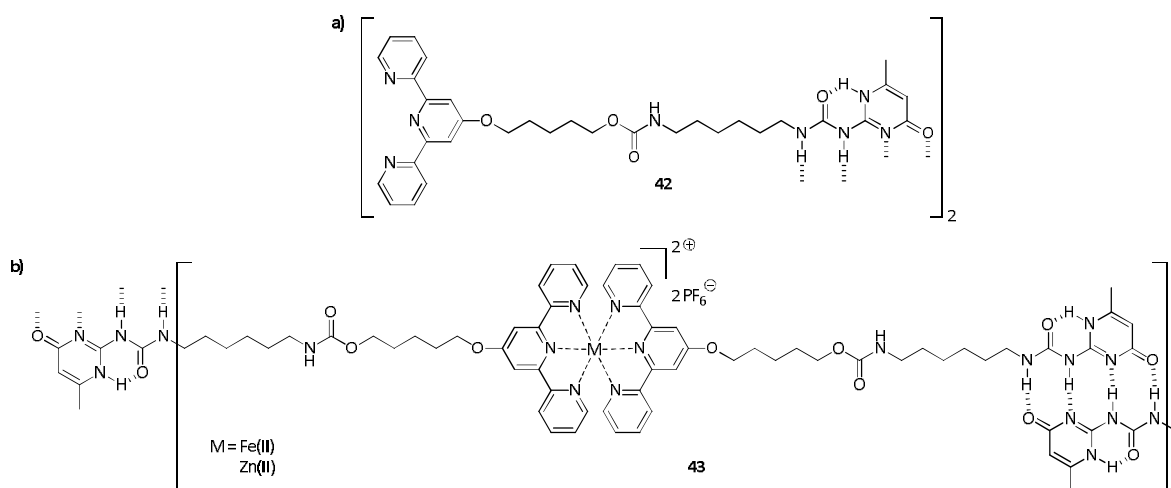


Abb. 2.25 a) Darstellung des Monomers **42** und b) des supramolekularen Polymers **43**.

Dasselbe Konzept wurde auf telechele Polymere angewandt, um höher substituierte supramolekulare Polymere zu erhalten. *SCHUBERT et al.* synthetisierten 2005 den bifunktionalen Baustein **44** aus einem Terpyridin-Liganden, der über einen Poly- ϵ -caprolacton-Spacer an das selbstkomplementäre Harnstoffpyrimidon gebunden ist.^[106] Zur anschließenden Polymerisierung dient sowohl Eisen, als auch Zink. Das so gebildete telechele Polymer **45** ist insofern interessant, da es eine dunkelrote hochviskose Substanz darstellt, welche als dünner transparenter Film präpariert werden kann.^[106] So ist es gelungen, ein unabhängig voneinander schaltbares Polymer zu synthetisieren mittels der Kombination aus einer Terpyridin-Bindungsstelle und einem Wasserstoffbrückenbindungsmotiv. So kann zum Beispiel der Wasserstoffbrücken-Teil mittels Temperatur oder Lösungsmittel beeinflusst werden, wohingegen der Metall-Komplex durch die Wahl des Metalls, Zugabe von konkurrierenden Liganden oder elektrochemisch beeinflusst werden kann.

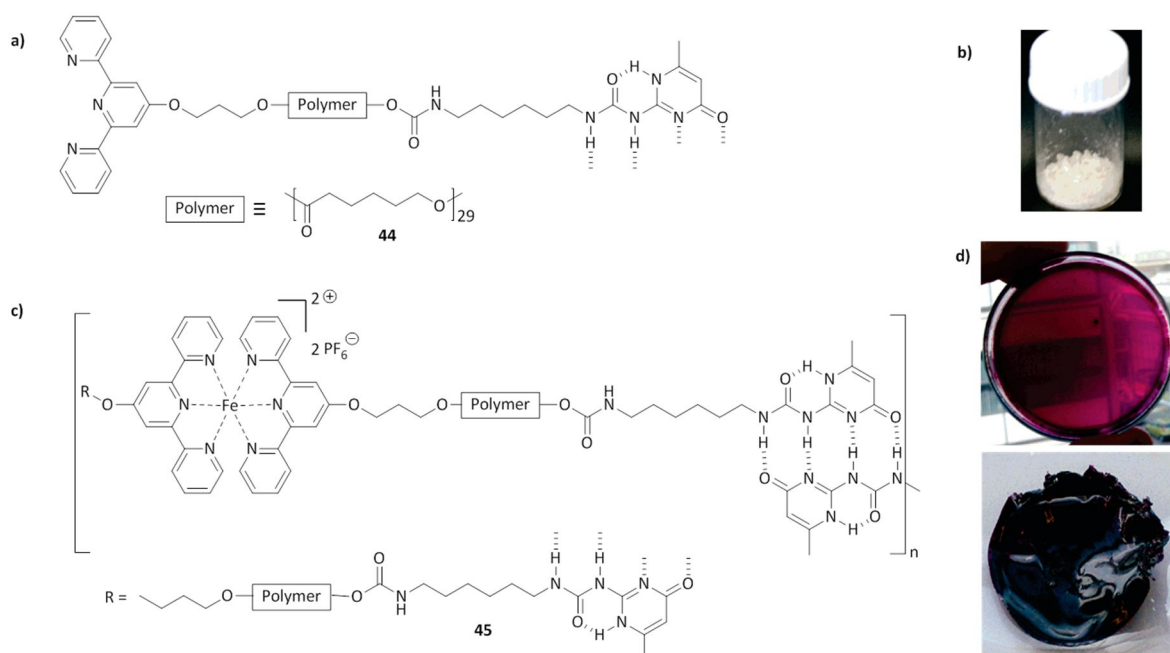


Abb. 2.26 a) Darstellung des bifunktionalen Bausteins 44, b) Feststoff des bifunktionalen Bausteins 44, c) Darstellung des telechelen Polymers 45, d) oben: Photographie des transparenten Films des Polymers 45; unten: Baustein 45 als hochviskos dunkelrote Substanz. Pictures are reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 2913-2921. Copyright (2005) American Chemical Society.

Die Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen als supramolekulare Wechselwirkung führt in diesen und in anderen Fällen jedoch dazu, dass keine polaren Lösungsmittel verwendet werden können, da diese die Ausbildung der Wasserstoffbrücken verhindern. Allerdings ist es von großem Interesse, schaltbare Polymere auch in polaren organischen Lösungsmitteln stabile Aggregate ausbilden zu lassen.

SCHMUCK *et al.* haben ein schaltbares supramolekulares lineares Polymer hergestellt, welches aus einem kleinen heteroditopischen Monomer mit zwei orthogonalen Wechselwirkungen aufgebaut ist, welches auch in sehr polaren Lösungsmitteln stabil ist.^[107,108] Das Monomer weist die Guanidiniocarbonylpyrrolcarbonsäure-zwitterion-einheit (vgl. Kapitel 2.2.2) an einer Seite auf und an dem anderen Ende befindet sich eine Terpyridin-Einheit. Sowohl die Terpyridin-Einheit, wie auch das Zwitterion können eine Bindungskonstante von $K > 10^8 \text{ M}^{-1}$ in DMSO aufweisen, was durch verschiedene experimentelle Messungen bestätigt wird.^[107] Dies erlaubt die Ausbildung von linearen supramolekularen Polymersträngen mit einem signifikanten Polymerisationsgrad auch in polaren Lösungsmitteln dar.

Das Monomer 46 kann nach Einstellen des richtigen pH-Wertes ($\text{pH} = 5-7$) und der Zugabe eines Metalls, z.B. Fe^{2+} bei niedrigen Konzentrationen cyclische Oligomere ausbilden (s. Abb.2.27). Bei hohen Konzentrationen lassen sich lange lineare Polymerstränge nachweisen, die sich zu größeren globulären Aggregaten zusammenlagern können, dieses ist schematisch in Abbildung 2.27 gezeigt.

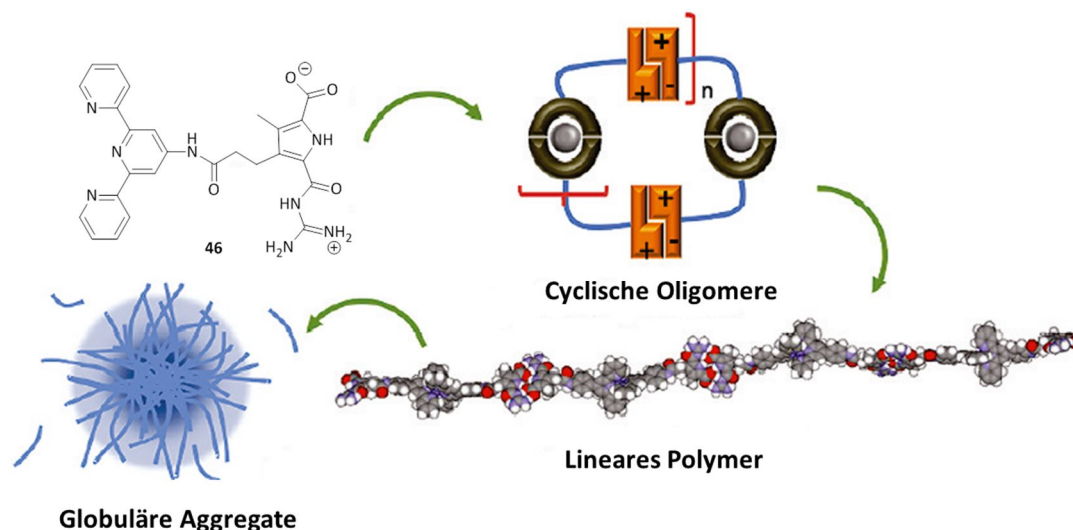


Abb. 2.27 Das Monomer **46** und die schematische Darstellung zur Bildung der cyclischen Oligomere, linearen Polymere und globulären Aggregate. Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Anhand von Viskositätsmessungen konnte dieser Ring-Ketten-Polymerisationsmechanismus (vgl. **Kapitel 2.2.1**) dieses Systems mit einer kritischen Konzentration von $c = 0.35 \text{ mM}$ nachgewiesen werden (s. Abb. 2.87).

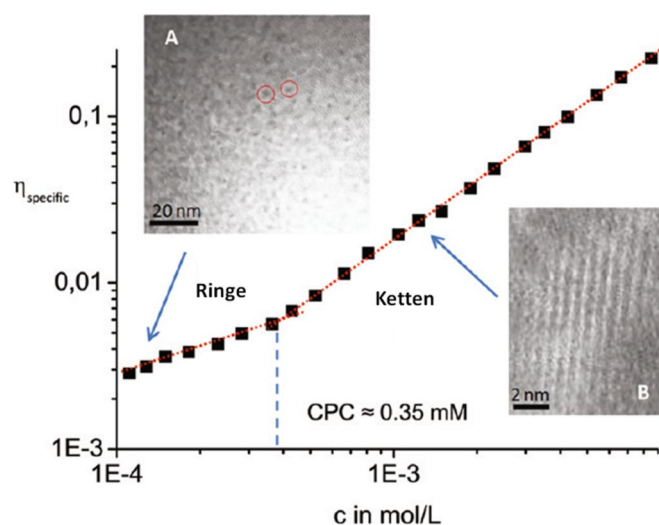


Abb. 2.28 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des Metallopolymers. Die TEM-Bilder wurden unterhalb ($c = 0.1 \text{ mM}$ (A)) und oberhalb ($c = 1 \text{ mM}$ (B)) der kritischen Polymerisationskonzentration (CPC) aufgenommen. Es werden die cyclischen Oligomere und die linearen Polymere dargestellt. Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

Die Ausbildung der langen linearen Polymere und der größeren globulären Aggregate wurden zudem mittels AFM (s. Abb. 2.29), UV-Vis, TEM (s. Abb. 2.28), cryo-TEM (s. Abb. 2.29), DLS-SANS und molekularem Modelling bewiesen. Dieses System ermöglicht es, große Aggregate in polaren Lösungsmitteln zu erzeugen, und kann reversibel zwischen Polymer und kleinem Monomer

geschaltet werden. Das Zufügen und Entfernen des Metalls oder das Einstellen des pH-Wertes kann den Aggregationszustand des Systems beeinflussen. So können reversibel das Monomer, Ionenpaar-Dimere, metallkoordinierte Dimere oder lineare Polymere entstehen.

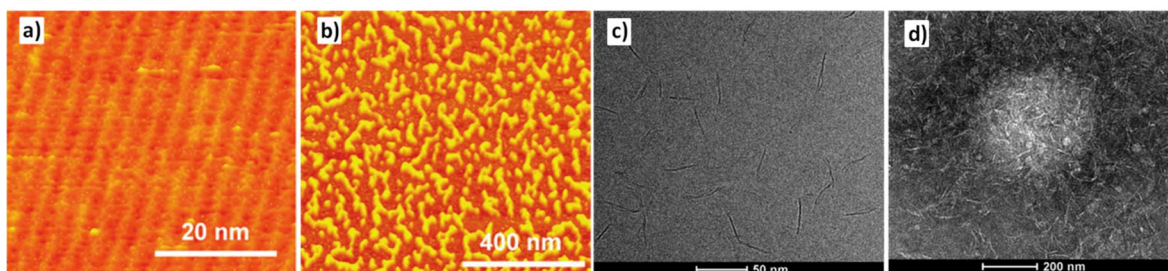


Abb. 2.29 AFM- Aufnahmen (a+b) und Cryo-TEM-Aufnahmen (c+d) des Metallopolymers. a) $c = 0.1$ mM auf HOPG. b) $c = 0.3$ mM auf Mica. c) $c = 0.5$ mM in Wasser/DMSO 95/5. d) Zusammengelagerte Polymerstränge bilden dicht gepackte globuläre Aggregate (weißer Bereich in der Mitte). Kugeln mit einem Durchmesser von 200-600 nm können gefunden werden. a)-b) Reproduced from Ref. 94 with permission from The Royal Society of Chemistry. c)-d) Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8961-8971. Copyright (2011) American Chemical Society.

2.3.2.2 Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Coulomb-Wechselwirkungen

Mehrsträngige helikale Strukturen sind in der Natur all gegenwärtig, besonders für Biopolymere wie DNA oder Kollagen, welche für ihre biologischen Funktionen verantwortlich sind.^[109] Infolgedessen sind künstlich entworfene und synthetisierte mehrsträngige helikale Strukturen vielfach studiert und untersucht worden.

YASHIMA *et al.* haben ein doppelsträngiges supramolekulares Polymer mit einer kontrollierten Helizität vorgestellt, die auf Metall-Ligand-Koordinationen und ionischen Salzbrücken basiert^[110] (s. Abb. 2.30). Nach der Zugabe von 2.0 Äquivalenten *Cis*-diphenyl-bis(dimethylsulfoxid)platin(II) (*cis*-PtPh₂-(DMSO)₂) kann das chirale Amidinium-Carboxylat-Dimer **47**, welches Pyridingruppen an den vier Enden trägt, zu einem helikalen supramolekularen Polymer **48** zusammengefügt werden.

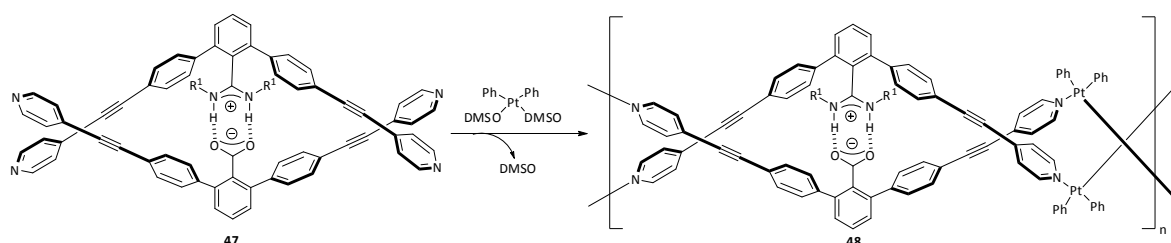


Abb. 2.30 Die Synthese des doppelsträngigen metallosupramolekularen helikalen Polymers **48**. $R^1 = (R)$ -1-Phenylethyl bzw. (S) -1-Phenylethyl.

Die Struktur der langen polymeren Aggregate wurde mittels DLS, ^1H -NMR, AFM-Bildern und molekularem Modelling (s. Abb. 2.31) bestätigt.

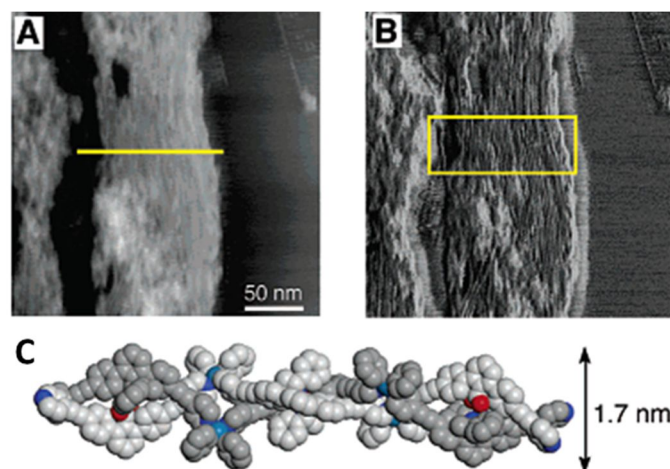


Abb. 2.31 AFM-Bilder (A) Höhenprofil und (B) das Phasenbild von **48** einer 4 $\mu\text{g/mL}$ Lösung in Tetrachlorethan auf HOPG. (C) zeigt eine mögliche rechtsdrehende doppelstrang Helix der Struktur **48** mittels molekularem Modelling. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 6806-6807. Copyright (2006) American Chemical Society.

Die Kombination von ionischen Salzbrücken und Metall-Ligand-Koordinationen scheint ein sehr gutes Zusammenspiel von orthogonalen Wechselwirkungen für den Aufbau von verschiedenen mehrsträngigen supramolekularen Polymeren zu sein.

2.3.2.3 Kombination von Metall-Ligand-Koordinationen mit Ion-Dipol-Wechselwirkungen

WANG *et al.* kombinierten nicht-kovalente Metall-Ligand- und Ion-Dipol-Wechselwirkungen miteinander und konnten so ein lineares supramolekulares Polymer erhalten.^[111] Das heteroditopische Monomer **49** trägt sowohl eine Terpyridineinheit als auch ein sekundäres Ammoniumsalz an jeweils einem Ende des Moleküls (vgl. Abb. 2.32). Wird diesem Liganden das Metall Zink zugegeben, so bildet sich das Dimer **51** aus. Gibt man zu dem Monomer **49** jedoch das komplementäre homoditopische Benzo-21-Krone-7 (B21C7)-Monomer **50** lassen sich [3]Pseudorotoxanstrukturen **52** beobachten. Dieses ist schematisch in Abb. 2.32 gezeigt. Werden allerdings sowohl die Monomere **49**, **50** als auch das Metall Zink gleichzeitig zusammen gegeben, so können neuartige lineare supramolekulare Polymere **53** ausgebildet werden, deren Eigenschaften über chemische und physikalische Stimuli beeinflusst werden können. Dieses wurde mittels ^1H -NMR, UV/Vis, DOSY und Viskositätsmessungen bestätigt.

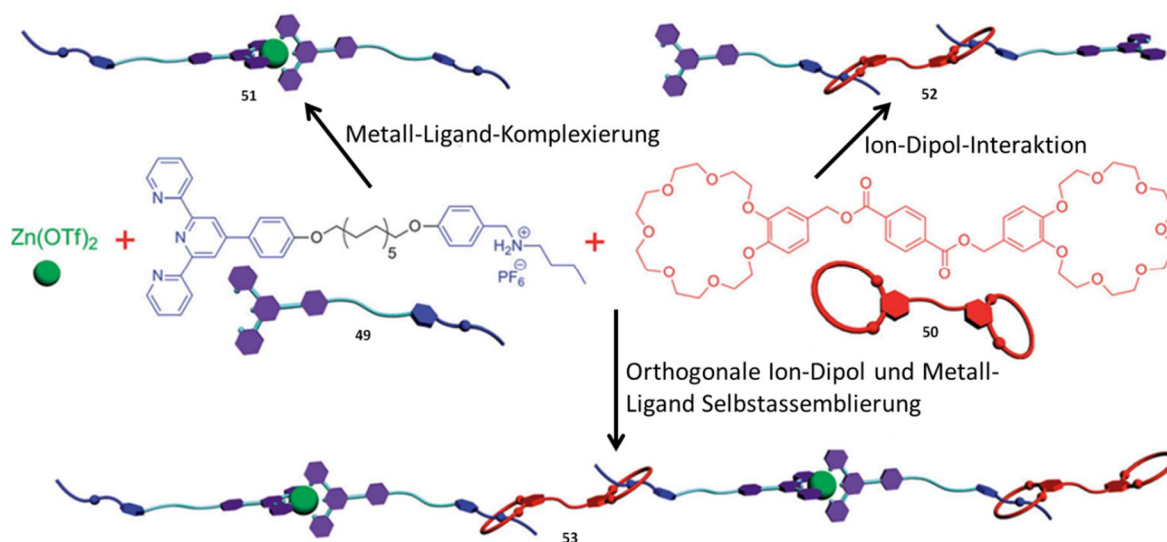


Abb. 2.32 Schematische Darstellung der Formation des supramolekularen Polymers **53** und die korrespondierenden Intermediate (Terpyridin- Zn^{2+} -Dimer **51** und das [3]Pseudorotaxane **52**). Reproduced from *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 815-832 with permission from The Royal Society of Chemistry

2.3.2.4 Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

WANG *et al.* berichteten 2012 zum ersten Mal von einem neuartigen Typ von reversiblen [2]Catenanen, wobei einer der beiden Macrocyclen über vier Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen wird.^[112]

Sie konnten supramolekulare Aggregate mit der Kombination aus einem vierfachen Wasserstoffbrückenbindungsmotiv, bestehend aus dem selbstkomplementären 2-Harnstoff-4[¹H]-pyrimidon (UPy)-Bindungsmotiv und einer Wirt-Gast-Interaktion, herstellen. Dazu synthetisierten sie ein 1,5-Dioxynaphthalen (DNP)-Derivat, welches mit zwei UPy-Gruppen funktionalisiert ist (s. Abb. 2.31). Dieses Molekül kann mittels einer konzentrationsabhängigen Ringöffnungspolymerisation zu linearen supramolekularen Polymeren führen (vgl. Abb. 2.33). Fügt man dem bis-UPy-System das Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (CBPQT⁴⁺) hinzu und erhitzt auf 50 °C für 24 Stunden so können verzahnte supramolekulare Donor-Akzeptor [2]Catenane beobachtet werden (s. Abb. 2.33).

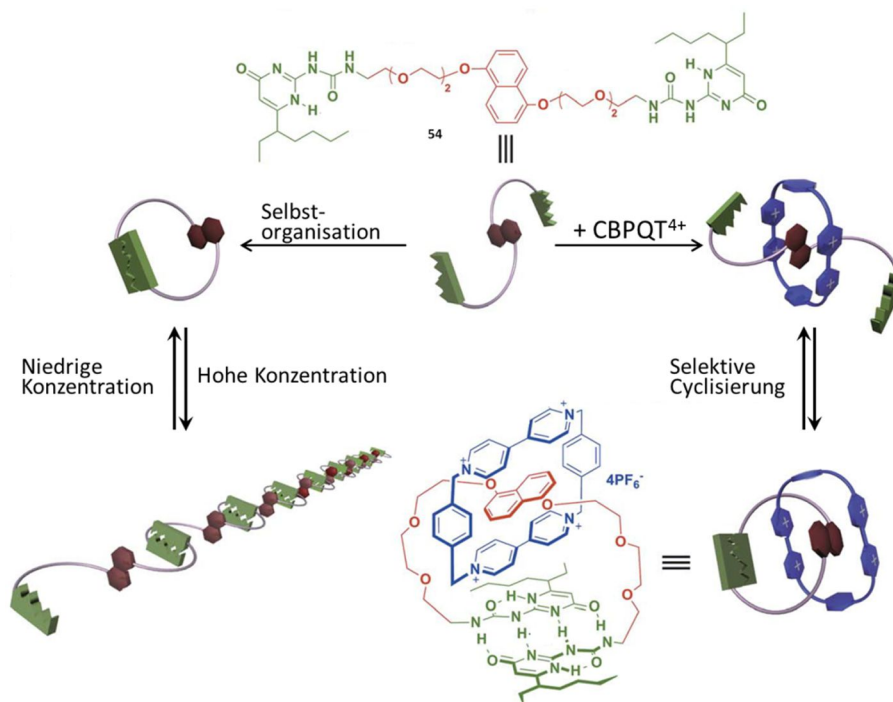


Abb. 2.33 Schematische Darstellung der Formation der dynamischen [2]Catenane über die selektive Cyclisierung des supramolekularen Polymers. Reproduced from *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1417-1421 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Das Besondere in diesem Beispiel ist, dass das kontrollierte Schalten zwischen supramolekularen Polymeren und cyclischen [2]Catenanen möglich ist.

2.3.2.5 Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen mit π - π -Wechselwirkungen

Wasserstoffbrückenbindungen in der Kombination mit π - π -Wechselwirkungen werden auch für die Bildung von supramolekularen Strukturen verwendet.

So konnten SCHMUCK *et al.* verschiedene Moleküle mittels dieser Kombination aus nicht-kovalenten Wechselwirkungen synthetisieren, welche stäbchenförmige Aggregate ausbilden können. Hierzu wurden an das selbst-komplementäre Zwitterion (vgl. **Kapitel 2.2.2**) verschiedene sekundäre Amindsubstituenten in Position 3 an die Pyrroleinheit angebracht (s. Abb. 2.34).^[113] Diese Zwitterionen können sich zu planaren Dimeren durch die Wasserstoffbrückenbindungen in polaren Lösungsmitteln wie DMSO ausrichten und dann zu starren Nanofasern oder flachen Schichtstrukturen aufgrund von π - π -Wechselwirkungen weiter assemblieren. Die Aggregation der Moleküle wurde mittels spektroskopischen (UV, NMR) und mikroskopischen (AFM, SEM, HIM, TEM) Methoden untersucht.

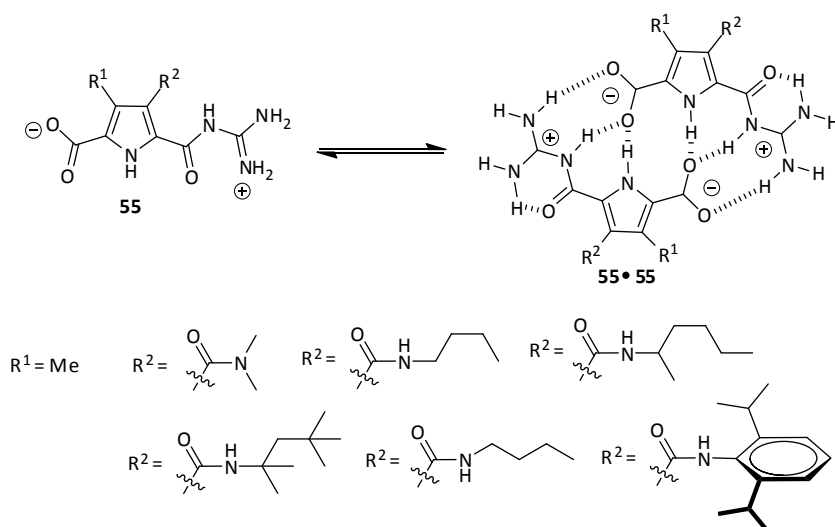


Abb. 2.34 Das selbst-komplementäre Zwitterion mit verschiedenen sekundären Aminogruppen.

Ein sehr interessanter Aspekt dieses Systems ist seine Schaltbarkeit. Wird der pH-Wert geändert, von $\text{pH} = 5\text{--}7$ zu $\text{pH} < 5$ wandelt sich das Zwitterion in ein einfaches kationisches Amphiphil um und die ursprünglichen stäbchenförmigen Aggregaten werden komplett zu Vesikeln, röhrenähnlichen Aggregaten oder flachen Schichtstrukturen geändert (vgl. Abb. 2.35)

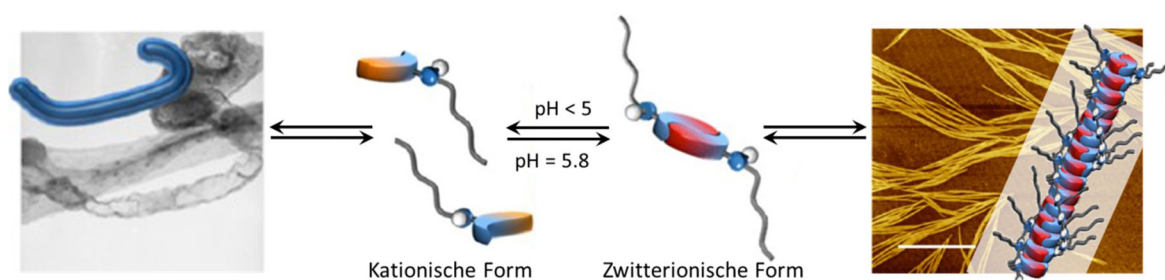


Abb. 2.35 Schaltbarkeit der Morphologie der Aggregate des Zwitterions bei der reversiblen Protonierung und Deprotonierung. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 8342-8349. Copyright (2006) American Chemical Society.

Ein weiteres sehr interessantes Molekül stellten AJAYAGHOSH *et al.* 2006 vor. Sie berichten von einer hierarchischen Selbstorganisation von einem kurzen Oligo(*p*-phenylenethynylen) (OPE) zu Nanopartikeln, Mikrokugeln und Superstrukturen von verschiedener Größe und Morphologie, dass schließlich in einem stabilen blau-emittierenden Organogel resultiert.^[114] Dieses System wurde aus einem kurzen OPE-Derivat **56** mit Hydroxylgruppen an beiden Enden des Moleküls synthetisiert. Dieses System erreicht durch Selbstassemblierung große Superstrukturen durch die Kombination von π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken-bindungen und Van-der Waals-Wechselwirkungen in Decan. Eine mögliche Darstellung des Selbstassemblierungsprozesses ist in Abb. 2.36 gezeigt.

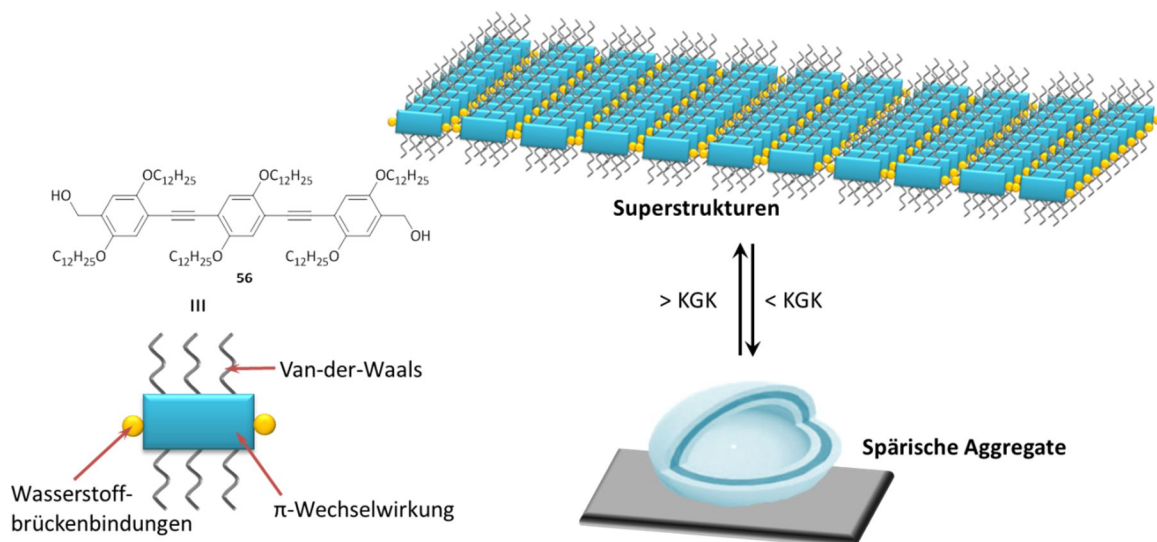


Abb. 2.36 Chemische Struktur von Molekül **56** und die schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Selbstassemblierung des Moleküls.

Diese Strukturen wurden bei verschiedenen Konzentrationen auf ihr Aggregationsverhalten mittels AFM untersucht. Bei niedrigen Konzentrationen kann das OPE kleinere Vesikel ausbilden (s. Abb.2.37). Bei hoher Konzentration (oberhalb der kritischen Gelbildungskonzentration (KGK)) $c = 3.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ formen die Aggregate längere Superstrukturen, die zu einem stark blau fluoreszierenden Gel führen. SEM-Aufnahmen des getrockneten Gels zeigen diese Formation der Superstrukturen (vgl. Abb. 2.37). Solche Systeme könnten eine wichtige Rolle in elektronischen Geräten oder OLEDs spielen.

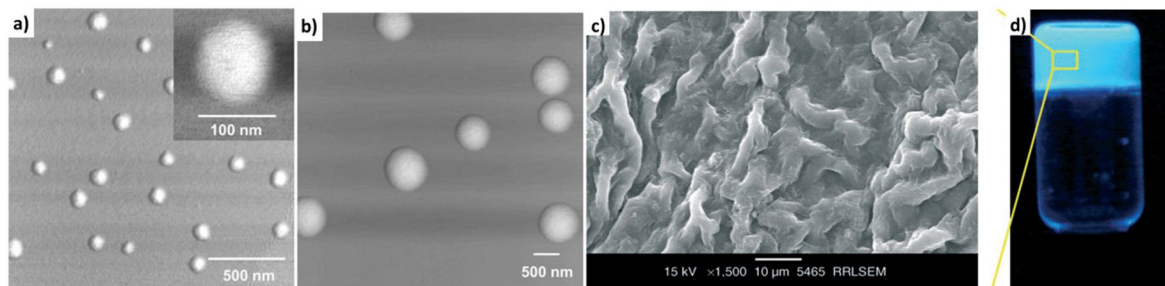


Abb. 2.37 AFM-Aufnahmen von **56** in Decan a) $c = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$; b) $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. c) SEM-Aufnahme des Gels von **56** ($c = 3.4 \times 10^{-3} \text{ M}$) in Decan. d) Photo des Gels in Decan ($c = 3.4 \times 10^{-3} \text{ M}$) im UV-Licht bei 365 nm. Reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3261-3264. Copyright 2006 John Wiley and Sons, Inc.

Dieses Beispiel von AJAYAGHOSH zeigt, dass supramolekulare Polymere in der Lage sind Gele auszubilden. Was genau ein Gel ist, wie es definiert ist und einige ausgewählte Beispiele werden in den nächsten Kapiteln beschrieben.

2.4 SUPRAMOLEKULARE GELE

Im Bereich der supramolekularen Chemie erhalten Gelbildner mit niedrigem Molekulargewicht (engl. low molecular weight gelators), welche supramolekulare Gele ausbilden, zunehmend Aufmerksamkeit aufgrund ihrer breiten Anwendungen in unserem täglichen Leben. Diese erstrecken sich von kommerziellen Produkten wie Haargel, Wackelpudding und Kontaktlinsen bis hin zum Medikamententransport für medizinische Zwecke.^[115–120] Ein Gel wird ganz allgemein durch einen Inversionstest identifiziert. Hierzu wird ein Gefäß mit einem Gel umgedreht und das Gel bewegt sich nicht. Das Gel ist somit in der Lage sein eigenes Gewicht zu tragen.

DOROTHY JORDON LLOYD sagte 1926, Gele sind „... leichter zu erkennen als zu definieren“.^[121,122] Die generell akzeptierte Definition ist 1974 von FLORY dargelegt worden: Gele haben für eine bestimmte Zeitspanne eine zusammenhängende Struktur, welche feststoffartig in ihrem rheologischen Verhalten ist. FLORY unterschied vier Hauptarten von Gelen^[123]:

- 1) Wohlgeordnete lamellenartige Strukturen, z.B. Seifengele und Phospholipide.
- 2) Ungeordnete kovalente Polymernetzwerke, z.B. vulkanisierte Gummis, Elastinproteine, Farbfilme.
- 3) Polymernetzwerke, welche durch physikalische Aggregation ausgebildet werden, z.B. Gelatine
- 4) Partikelförmige ungeordnete Strukturen, z.B. gitterförmige Netzwerke aus Fasern wie in V_2O_5 -Gelen und Gele, welche durch die Aggregation von Proteinen ausgebildet werden.

Gele können allgemein in zwei Klassen eingeteilt werden: chemische und physikalische Gele. Chemische Gele werden durch starke kovalente Bindungen ausgebildet, können nicht wieder aufgelöst werden und sind thermisch irreversibel. Von weitaus mehr Interesse sind die sogenannten physikalischen Gele (im Wesentlichen eine Untergruppe der Klasse vier), die so genannten supramolekularen Gele. Diese sind normalerweise durch die Aggregation von hoch anisotropen dreidimensionalen Strukturen in Lösung infolge von nicht-kovalenten Wechselwirkungen herbeigeführt.^[122,124] Ihre Bildung ist meistens reversibel. Ein supramolekulares Gel besteht zu einem hohen Anteil aus Lösungsmittel (z.B. Wasser, Ethanol, DMSO etc.) und einer kleineren Menge eines Feststoffes, dem so genannten Gelbildner. Die Lösungsmittelmoleküle werden innerhalb der Gelmatrix, welche sich durch die hierarchische Selbstassemblierung des Gelbildnermoleküls ausbildet, festgehalten und somit bewegungsunfähig gemacht. Sind Metalle oder Metallkomplexe in der festen Phase als Gelbildner oder in der flüssigen Phase anwesend, spricht man von Metallogelen.

Durch die nicht-kovalenten Wechselwirkungen werden supramolekulare Gele leicht zugänglich und kontrollierbar durch mechanische, thermische und chemische äußere Einflüsse wie Temperatur, Licht, pH-Wert und Ultraschall. Die Tatsache, dass viele supramolekulare Gele reversibel sind, macht sie interessant für reaktionsfähige Materialien, welche ihren physikalischen

Zustand in Abhängigkeit von physikalischen oder chemischen Reizen ändern. Die Anwesenheit von Metallionen verbreitert die Möglichkeiten in der Anwendung solcher Materialien noch erheblich.

Die traditionelle Herstellungsmethode eines Gels besteht darin, den Gelbildner in einem bestimmten Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch zu erwärmen, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hat und eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen unter die sogenannte kritische Gelbildungstemperatur, bilden die Gelbildnermoleküle dreidimensionale Nano- oder Mikrostrukturen und bilden so ein stabiles Gel aus.

Supramolekulare Gele lassen sich ganz allgemein nach der Art des verwendeten flüssigen Mediums einteilen (in Organogele und Hydrogele) und nach deren makroskopischen Verhalten (in thixotrope und rheopex Gele, sowie Gele, die ein scherverdünnendes oder scherverdickendes Verhalten aufweisen). Ein thixotropes Gel wird mit zunehmender Belastungsdauer flüssig, wohingegen ein rheopexes Gel mit zunehmender Belastungsdauer fester wird. Die angewandte Kraft kann Rühren oder Schütteln sein und dieser Effekt ist oft reversibel. Die Scherverdünnung (engl. shear thinning) ist ein Effekt bei dem die Viskosität von Flüssigkeiten abnimmt mit einem Anstieg der Scherbeanspruchung. Anders ausgedrückt, je stärker die Scherung ist, die auf das Fluid wirkt, desto weniger viskos wird es, z.B. bei Ketchup, Lava oder Blut. Ein scherverdickendes (engl. shear thickening) Material widersteht einer Deformierung mehr als im Verhältnis zur angewandten Kraft. Zum Beispiel, je mehr Anstrengung zu einem rührenden scherverdickenden Material gegeben wird, desto widerstandsfähiger wird das Material und erschwert das Rühren. Durch diese angewandte Kraft nimmt das Material eine höher geordnete Struktur an und wird somit viskoser.

Die Gelcharakterisierung ist im Wesentlichen auf die rheologischen und thermodynamischen Eigenschaften der Gele konzentriert. Die Rheologie^[125] beschreibt die wichtigsten Merkmale eines Gels und erleichtert so die Klassifizierung zwischen „starken“ und „schwachen“ Gelen.

Die Rheologie ist die Lehre der Deformation und des Fließverhaltens eines untersuchten Stoffes. Bei der Untersuchung von Gelen interessiert besonders das Fließverhalten unter dem Einfluss eines Stresses. Wenn die *Menge* der Deformation des Materials proportional zur angewandten Kraft oder des angelegten Stresses ist, dann spricht man von einem elastischen Material, wie z.B. Gummibänder. Wenn die *Deformationsrate* allerdings proportional zur Kraft bzw. Belastung ist, spricht man von einem viskosen Material, wie z.B. Honig. Viskoelastische Materialien zeigen Eigenschaften von beiden Materialien auf. Viele supramolekulare Gele sind viskoelastisch. Ob ein Material ein flüssiges, festes, viskoses oder elastisches Verhalten aufweist wird unter schwach angewandtem Stress erkennbar. Unter hohen Belastungen kann sogar ein Festkörper zu fließen beginnen. Solche Materialien werden als plastische Materialien bezeichnet und haben eine verbundene Fließgrenze oder Plastizitätsschwelle oberhalb der das Material zu fließen beginnt.

Bei der Charakterisierung von viskoelastischen Materialien werden meistens zwei Größen gemessen: das Speichermodul und das Verlustmodul. Das elastische Speichermodul G' ist ein Modul zur Charakterisierung der elastischen Verformungsanteile und das elastische Verlustmodul

G'' ist ein Modul zur Beschreibung der viskosen Verformung. Diese beiden Parameter haben die Einheit Pascal und werden entweder mit einem angelegten Stress gemessen oder mit einem definierten Frequenzbereich. Es gibt zwei übliche Rheologie-Experimente, um das Gelverhalten zu untersuchen, die Belastungsabtastung (engl. strain sweep) und der Frequenz-Sweep.

Die erste hier vorgestellte Messmethode ist der sogenannte strain sweep. Gewöhnlich sind die rheologischen Eigenschaften eines viskoelastischen Materials unabhängig von einer Belastung, bis hin zu einem kritischen Belastungslevel. Jenseits dieses kritischen Belastungslevels verhält sich das Material nicht linear und das Speichermodulus G' verringert sich. Das Messen der strain-Amplitude in Abhängigkeit von G' und G'' ist ein erster Schritt um das viskoelastische Verhalten zu charakterisieren:

Abb. 2.38 zeigt schematisch ein allgemeines Beispiel eines strain sweep. Hierbei ist der kritische strain 10 %. Unterhalb der 10 % ist die Struktur intakt und das Material zeigt ein festkörperartiges Verhalten. Ist das Speichermodulus größer als das Lossmodulus ($G' > G''$) deutet dieses darauf hin, dass das Material eine hoch geordnete Struktur aufweist. Mit zunehmendem strain oberhalb der 10 % wird die Netzwerkstruktur des Materials aufgebrochen. Das Material wird zunehmend flüssiger, die Moduli nehmen beide ab und G'' übersteigt G' eventuell (s. Abb. 2.38). Die Stärke der gelartigen Wirkung wird durch $\tan \delta = (G'' / G')$ beschrieben. Ist $\tan \delta$ niedriger als 1 weist dieses darauf hin, dass die Partikel aufgrund der gelartigen Wirkung stark assoziiert sind. Ein hohes $\tan \delta$ bei einer gegebenen Konzentration weist darauf hin, dass die Partikel größtenteils unverbunden vorliegen. Für ein stabiles System sollte eine mittlere $\tan \delta$ vorliegen.

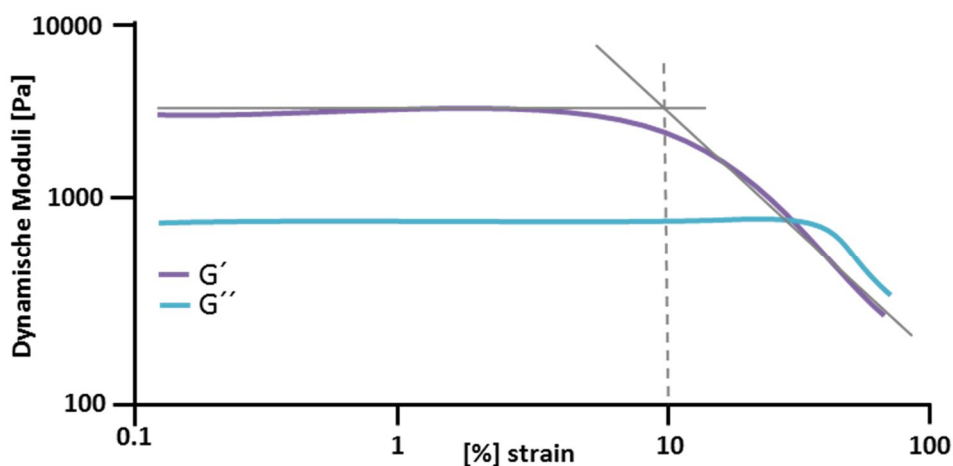


Abb. 2.38 Schematische Darstellung eines strain sweep. Der kritische strain liegt bei 10 %.

Bei dem sogenannten Frequenz-Sweep werden bei einer definierten Belastung G' und G'' in einem bestimmten Frequenzbereich gemessen (s. Abb. 2.39). Diese Methode dient dazu, um die Struktur des Materials besser beurteilen zu können. So sollen mehr Informationen über den Effekt der kolloidalen Kräfte und den Wechselwirkungen zwischen dem festen und dem flüssigen Teil des Gels herausgefunden werden. Umso mehr das elastische Modul von der Frequenz abhängt desto flüssigartiger ist das Material. Für supramolekulare Gele gilt: um als Gel betrachtet zu

werden, sollte G' unveränderlich bis zu einer bestimmten Fließgrenze sein und sollte G'' mindestens um eine Größenordnung überschreiten (vgl. Abb. 2.39).

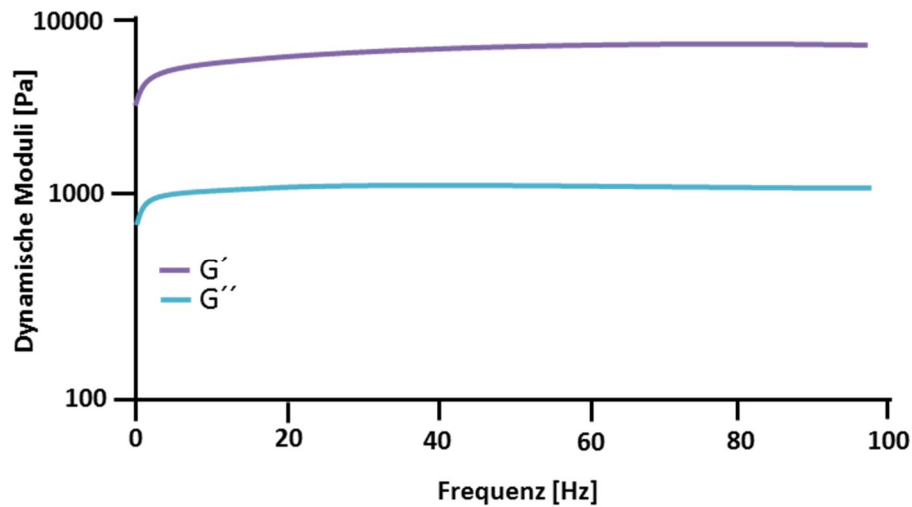


Abb. 2.39 Schematische Darstellung eines Frequenz sweep.

Supramolekulare Polymere können, wie schon erwähnt, ganz allgemein in Organogele und Hydrogele unterteilt werden, wobei die Metallogele eine wichtige Unterklasse dieser Gele darstellen. In den nächsten Kapiteln sollen diese drei Varianten der Gele näher beschrieben werden. Da sich diese Arbeit mit metallosupramolekularen Polymeren beschäftigt, die Metallogele ausbilden können, liegt der Schwerpunkt auf diesem Teilgebiet der Gele. Für einen weiteren und ausführlicheren Überblick wird auf einige Review-Artikel^[13,117,120,122,124,126–128] sowie auf das Buch „Molecular Gels - Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks“^[115] von WEISS und TERECH hingewiesen.

2.4.1 Organogele

Ein Organogel ist ein Gel bei dem als Schwellungsmittel ein organisches Lösemittel verwendet wird. Ein sehr interessantes Beispiel auf diesem Themengebiet konnten SCHMUCK *et al.* 2013 geben. Sie stellten ein supramolekulares Organogel in einem polaren Lösemittel, DMSO, her. Hierzu wurde ein Derivat des Zwitterions **26** (vgl. **Kapitel 2.2.2**) mittels „Click-Chemie“ viermal an einen tetraedrischen Pentaerythritol-Kern gebunden^[129] (s. Abb. 2.40).

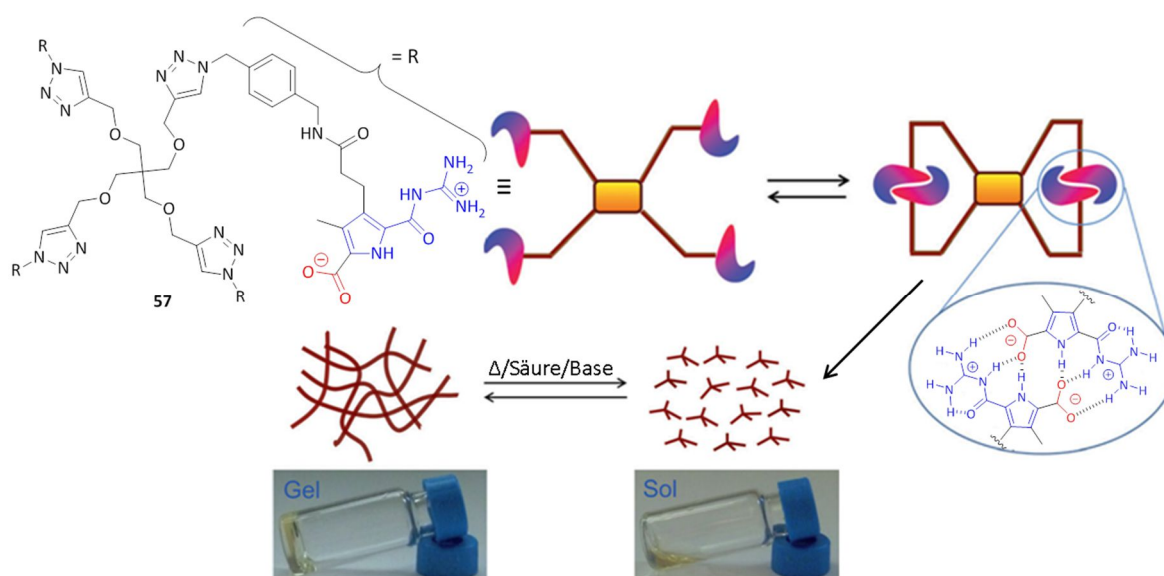


Abb. 2.40 Selbstassoziation eines vierfach Zwitterions **57** das zu einem supramolekularen Gel in DMSO führt. Die Selbstassoziation und damit auch das Gel, kann sowohl mittels Temperatur, als auch mittels Säure/Base geschaltet werden. Reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12550-12554. Copyright 2013 John Wiley and Sons, Inc.

Das so erhaltene Molekül **57** kann bei neutralem pH-Wert ein supramolekulares Polymer bilden, welches ab einer Konzentration von $c = 40$ mM ein thermoreversibles transparentes Gel in DMSO ausbildet (vgl. Abb. 2.40). Das besondere an diesem Gel ist, dass es reversibel schaltbar ist. So wird es bei Erwärmen flüssig, bildet jedoch beim Abkühlen erneut ein Gel aus. Aufgrund der zwitterionischen Bindungsstelle ist das Gel zudem in DMSO pH-schaltbar. Es wird sowohl bei der Zugabe von Säure, wie auch von Base flüssig. Zudem ist dieser pH-ausgelöste Gel-Flüssigkeitsübergang komplett reversibel. Wird der pH-Wert wieder auf $\text{pH} = 7$ eingestellt, kann das Gel zurückgewonnen werden (s. Abb. 2.41). Dieses stellt das erste bekannte Beispiel in der Literatur dar, in dem ein supramolekulares Gel bidirektional, reversibel pH-schaltbare Eigenschaften aufweist. Somit stellt dieses vierfache Zwitterion einen interessanten neuen nicht polymeren Vertreter von Gelatoren dar.

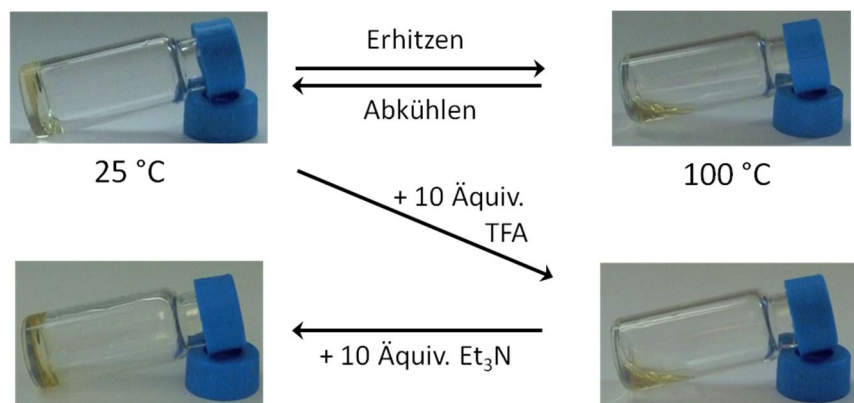


Abb. 2.41 Reversibler Gel-Sol-Übergang des Gels **57** in DMSO bei Erwärmen/Abkühlen und der Zugabe von Säure und Base ([**57**]=50 mM). Reproduced with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12550-12554. Copyright 2013 John Wiley and Sons, Inc.

2.4.2 Hydrogele

Ein Hydrogel ist ein Gel, bei dem das Schwellungsmittel Wasser ist. Die benötigte Netzwerk-Komponente besteht normalerweise aus einem Polymernetzwerk.^[130] Hydrogele werden mittlerweile sehr häufig auch im täglichen Leben eingesetzt, so z.B. als weiche Kontaktlinsen, Wundauflagen oder Kosmetikartikel.

Ein pH-schaltbares Hydrogel konnte kürzlich auch von SCHMUCK *et al.* hergestellt werden. Sie funktionalisierten das kommerziell erhältliche Polymer Polyethylenimin (PEI) mit dem selbst-komplementären Zwitterion **26** (vgl. **Kapitel 2.2.2**) an den primären Aminogruppen.^[131] Das so erhaltene Polymer ist schematisch in Abb. 2.42 gezeigt. PEI selbst ist eine viskose farblose Flüssigkeit. Durch das Einführen der zwitterionischen Einheiten in dieses System sollen dreidimensionale Quervernetzungen eingeführt werden und so ein Polymer entstehen, dass stabiler und robuster ist als PEI. Nach der Funktionalisierung konnte ein beiger Feststoff erhalten werden, welcher in Wasser bei einer Konzentration von >160 mg/mL ein stabiles Hydrogel ausbildet. Die Eigenschaften dieses Gels wurden mittels Rheologie, Viskosimetrie und DLS und auch die makroskopischen Eigenschaften wurden mittels AFM und FESEM untersucht. Anhand der Viskosimetriemessungen konnte gezeigt werden, dass das funktionalisierte PEI eine sehr viel höhere Viskosität aufweist. Mittels der Rheologiemessungen konnte ein Verhältnis von G'/G'' von 5-6 festgestellt werden, was auf ein sehr stabiles Gel hinweist.

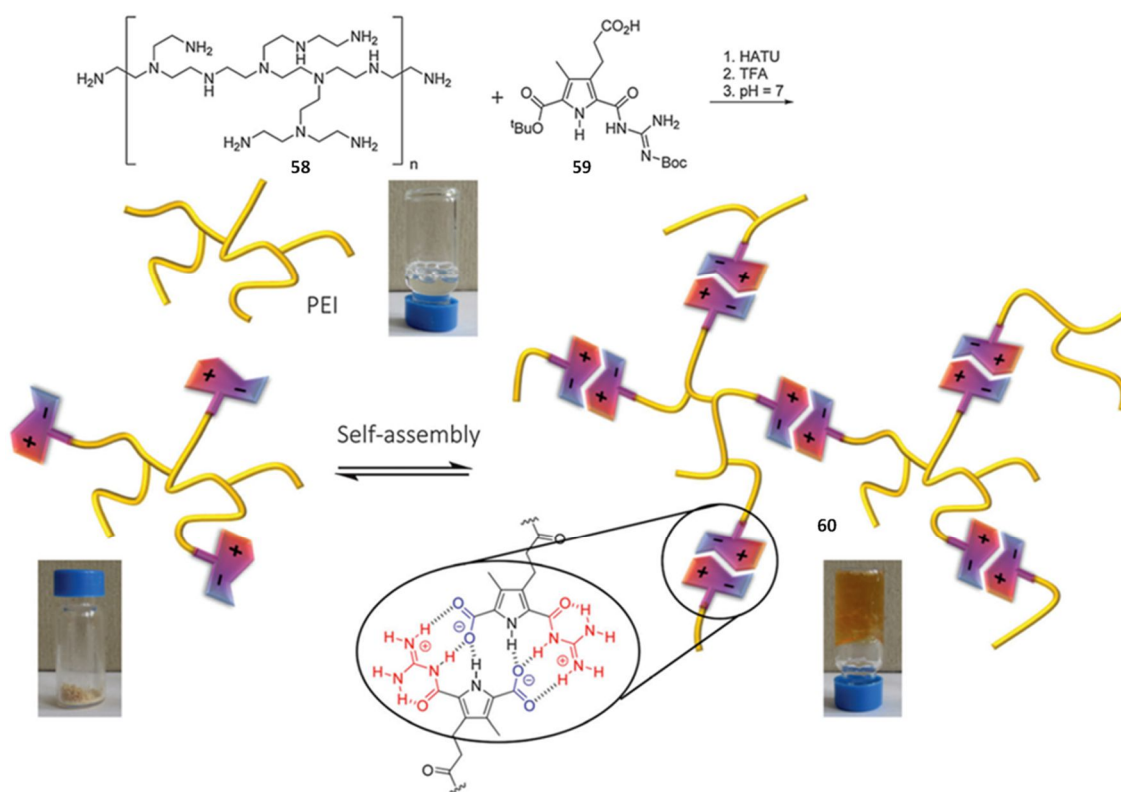


Abb. 2.42 Funktionalisierung des Polyethylenimins (PEI) mit dem selbstkomplementären Zwitterion **59**. Das entstandene Hybridmaterial **60** bildet ein stabiles Hydrogel in DMSO. Reproduced from *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10464-10467 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Das Besondere an diesem Gel ist jedoch, dass es reversibel schaltbar ist. So wird es flüssig, wenn man es erhitzt oder dem Hydrogel Säure bzw. Base zugibt. Alle drei Vorgänge sind vollkommen reversibel, so dass das Gel nach Abkühlung bzw. Einstellung eines neutralen pH-Wertes zurückgewonnen werden kann (vgl. Abb. 2.43).

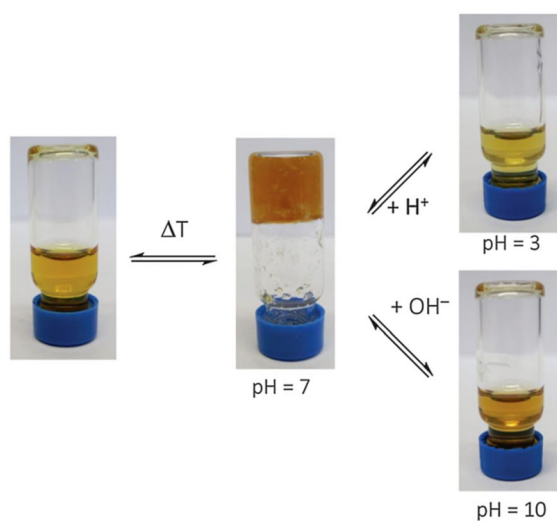


Abb. 2.43 Schaltbarkeit des Hydrogels **60** beim Erwärmen/Abkühlen und der Zugabe von Säure und Base ([**60**]=170 mg/mL). Reproduced from *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10464-10467 with permission from The Royal Society of Chemistry.

2.4.3 Metallogele

Ein Metallogel ist ein Organogel oder Hydrogel, bei dem sich mindestens eine Sorte von Metallionen in der Gelmatrix befindet. Aufgrund der Anwesenheit des Metalls können Metallogele mit physikochemischen Eigenschaften von Metallen ausgestattet sein, wie z.B. Magnetismus, photophysikalische Eigenschaften, katalytische Aktivitäten und Redoxverhalten.^[124,132] Aus diesem Grund reagieren die Gele auf eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Einflüssen, was das Themengebiet der Metallogele sehr interessant macht.

Die Stärke der Metall-Ligand-Wechselwirkung kann durch den Redoxzustand des Metalls stark beeinflusst werden. Dieses Verhalten nutzten TERECH *et al.* um ein schaltbares Metallogel herzustellen.^[133] Dazu haben sie das 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecan mit zwei endständigen Terpyridineinheiten verbunden. Der Ligand **61** kann mit Kupfer(II), Kobalt(II) und Nickel(II) zu Polymeren reagieren, welche ein Gel ausbilden können.^[134] Mittels Rheologiemessungen konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei um ein schwaches Gel handelt ($G' = \text{ca. } 10^2 \text{ Pa}$), welches starke thixotrope Eigenschaften aufweist. Ist das System über Kobalt(II) komplexiert, so ist das Gel elektrosensitiv. So kann das System reversibel zwischen dem Gel (rot), reduzierter Zustand des Metalls, und dem flüssigen Zustand (grün), oxidierten Zustand des Metalls, umgewandelt werden (s. Abb. 2.44).

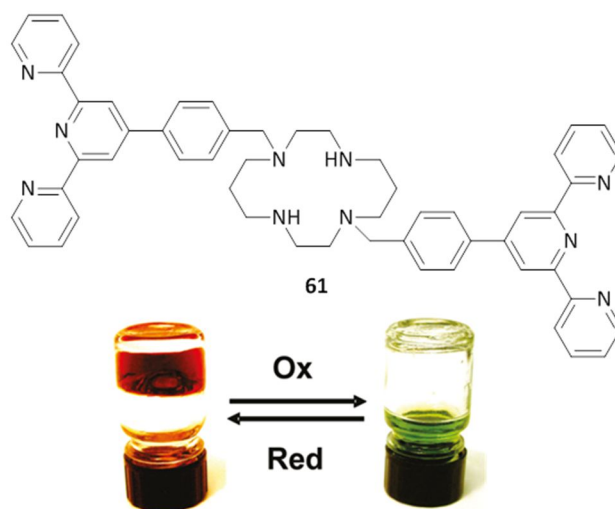


Abb. 2.44 oben: Ligand **61**, unten: reversible Redox-Schaltbarkeit des Systems **61**-Co(II) in DMF. Picture is reprinted with permission from Langmuir, **2009**, 25 8751-8762. Copyright (2009) American Chemical Society.

Ein Metallogel, welches über verschiedene externe Einflüsse reversibel schaltbar ist, konnten FANG *et al.* herstellen. Hierzu synthetisierten sie das Molekül **62**, bei dem ein Cholesterol an eine Ferroceneinheit gebunden wurde (s. Abb. 2.45).

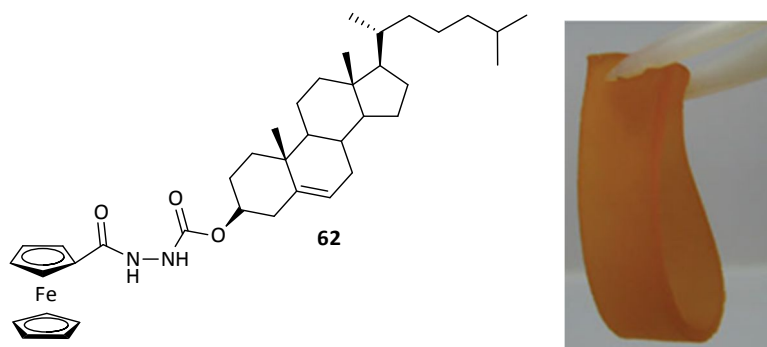


Abb. 2.45 Der Cholesterolligand **62** (links) und eine Photographie des Gelfilms von **62** in Cyclohexan. Reproduced with permission from *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2508-2511. Copyright 2008 John Wiley and Sons, Inc.

Wurde diese Verbindung **62** in heißes Cyclohexan gegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt, konnte ein Gelfilm erhalten werden (vgl. Abb. 2.45). Ein weiterer interessanter Punkt dieses Gels ist, dass es durch verschiedene externe Einflüsse reversibel geschaltet werden kann. So kann das Gel durch Temperatur, Ultraschall, Oxidation der Ferrocen-Einheit und durch Schütteln in den flüssigen Zustand überführt werden (s. Abb. 2.46). Diese Prozesse sind komplett reversibel.

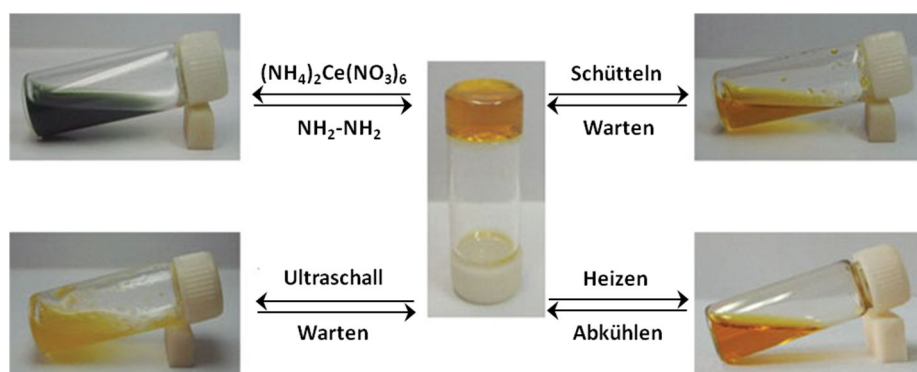


Abb. 2.46 Reversibler Sol-Gel-Phasenübergang des Gels in Cyclohexan ausgelöst durch Redox-Reaktion, Schütteln, Ultraschall und Temperatur. Reproduced with permission from *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2508-2511. Copyright 2008 John Wiley and Sons, Inc.

WENG *et al.* konnten 2012 ein sehr interessantes schaltbares supramolekulares Metallogel mit Selbstheilungseigenschaften darstellen.^[135] Hierzu synthetisierten sie den polymeren dreizähligen 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (BTP)-Liganden **63** mittels „Click“-Chemie (s. Abb. 2.47).

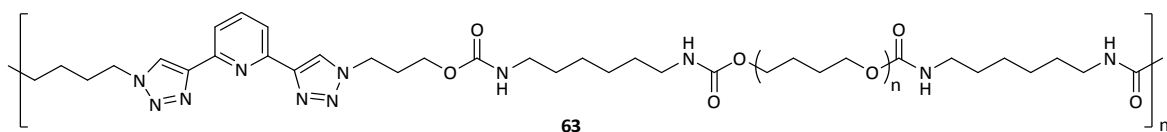


Abb. 2.47 Der dreizählige 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (BTP)-Liganden **63**.

Dieser Ligand bildet mit Übergangsmetallionen (z.B. Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ru^{2+} und/oder Lanthanoidionen (z.B. Eu^{3+})) metallosupramolekulare Gele aus. Dieses Gel formt sich bei einer Konzentration von 20 mg/mL und die Bildung ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. So kann die Gelbildung in Chloroform beobachtet werden, wohingegen in Methanol kein Gel ausgebildet wird. Werden dem BTP-Liganden Zn^{2+} und Eu^{3+} in einem definierten Verhältnis zugegeben, so können verschiedene Gele ausgebildet werden. Dabei entstehen farblose Gele, welche im UV-Licht, je nach Mischverhältnis des Metalls, verschieden farbig fluoreszieren (s. Abb. 2.48).



Abb. 2.48 Bild der Gele (20 mg/mL in Chloroform) mit verschiedenen Metallverhältnissen von Zn^{2+} und Eu^{3+} (von links nach rechts Zn/Eu : **100/0**, **75/25**, **50/50**, **25/75**, **0/100**) unter UV-Licht (365 nm). Reproduced from J. Mater. Chem., **2012**, 22, 11515-11522 with permission from The Royal Society of Chemistry.

So ist es möglich, die Emission des metallosupramolekularen Gels zu variieren, indem das Verhältnis von Zn/Eu eingestellt wird. Zudem ist dieses System thermisch schaltbar (vgl. Abb. 2.49), wobei es auch hier auf das Verhältnis der Metallionen ankommt. So ist das System 100/0 (Zn/Eu) thermisch am stabilsten und das System 0/100 thermisch am wenigsten stabil.

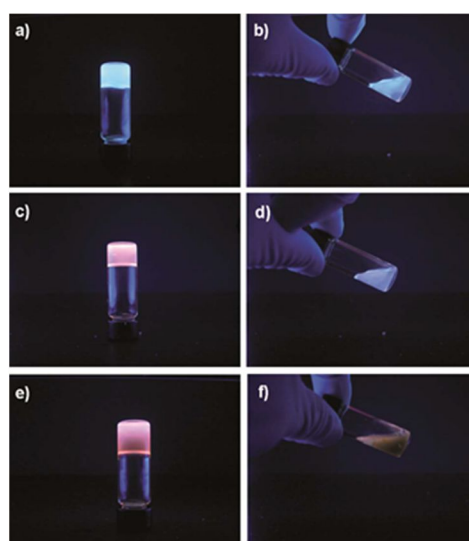


Abb. 2.49 Bilder eines **100/0** Gels a) bei RT und b) bei 140 °C, **25/75** Gel c) bei RT und d) bei 120 °C, **0/100** Gel e) bei RT und f) bei 110 °C unter 365 nm UV-Licht. ($c = 50 \text{ mg/mL}$ in Chloroform). Reproduced from J. Mater. Chem., **2012**, 22, 11515-11522 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Das interessante an diesem System ist zudem seine Selbstheilungseigenschaft. Wird das Gel nur mit Europium hergestellt, so kann es sich nach einer Beschädigung selbstheilen. Werden vier Blöcke dieses Gels aneinander gelegt, so formen sie nach einiger Zeit einen stabilen Block an dem die Schnittstellen zwar noch sichtbar sind, das Polymer jedoch sehr stabil ist und auch nach Dehnung intakt blieb (vgl. Abb. 2.50). Dieser Selbstheilungsprozess kann selbst über mehrere Zyklen beobachtet werden.

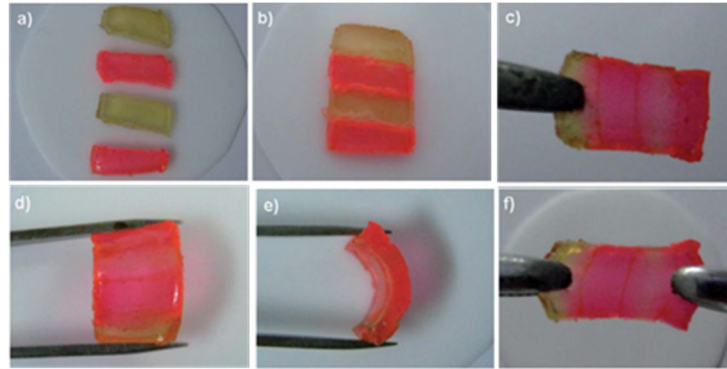


Abb. 2.50 Selbstheilung des Gels ($c = 100 \text{ mg/mL}$ in 1,1,2,2-Tetrachlorethan). a) vier Blöcke des geschnittenen Gels. Die roten Streifen wurden mit Rhodamin B angefärbt. b) und c) das geheilte Gel, d) zusammendrücken, e) biegen und f) dehnen des geheilten Gels. Reproduced from *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 11515-11522 with permission from The Royal Society of Chemistry.

ZIELSETZUNG

3

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuen, monomeren Bausteinen, welche in der Lage sind supramolekulare Polymere zu bilden. Dabei soll die Ausbildung des Polymers durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen geeigneten Bindungsstellen erfolgen. Hierbei werden zwei unterschiedliche, orthogonale Bindungsmotive verwendet, welche unabhängig voneinander schaltbar sein sollen. Jedes Monomer wird im Sinne eines Y-förmigen Bausteins aufgebaut, welches insgesamt drei Bindungsstellen enthält, d.h. zwei identische Bindungsmotive sowie ein weiteres, orthogonales Bindungsmotiv.



Abb. 3.1 Allgemeine Darstellung eines Y-förmigen Systems mit zwei verschiedenen Bindungsmotiven.

Dies müsste es ermöglichen, eine neue Klasse von orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymeren darzustellen, welche in polaren Lösemitteln stabile Aggregate ausbilden können.

Die Bindungsstellen werden zum einen von einem selbstkomplementären Zwitterion dargestellt und zum anderen durch eine Metall-Ligand-Koordination, wobei hier auf einen Terpyridinliganden zurückgegriffen wird. Dabei sollen verschiedene Systeme generiert und miteinander verglichen werden, wobei unter anderem untersucht wird, welche Unterschiede das System aufweist, wenn zwei zwitterionische Einheiten mit einem Terpyridinliganden verbunden werden, im Gegensatz zu der Kombination von zwei Terpyridineinheiten mit einem zwitterionischen Bindungsmotiv. Hierzu wird jeweils der gleiche Linker als Grundgerüst fungieren (s. Abb. 3.2).

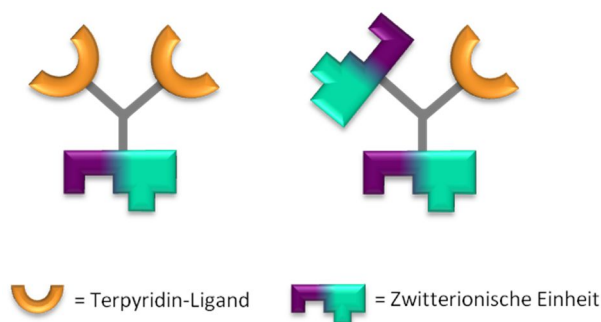


Abb. 3.2 Allgemeine Darstellung der zu generierenden Verbindungen mit gleichem Linker aber unterschiedlicher Verteilung der Bindungsmotive.

Zudem ist es interessant, anhand eines Systems mit zwei Terpyridinliganden und einer zwitterionischen Einheit den Einfluss verschiedener Verknüpfungen zu untersuchen. So soll der Einfluss einer Amidbindung im Gegensatz zu einer Esterbindung und einer Etherbindung im Molekül getestet werden (vgl. Abb. 3.3).

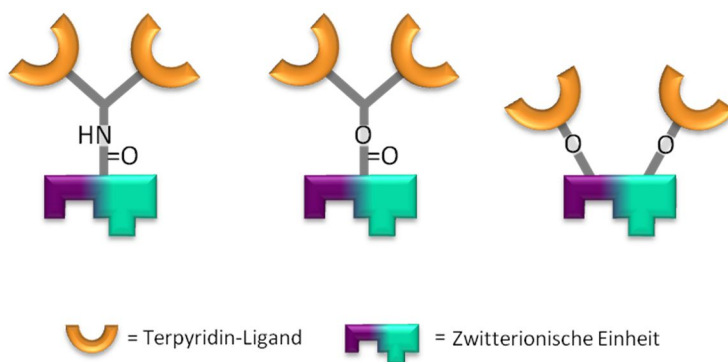


Abb. 3.3 Allgemeine Darstellung der zu generierenden Verbindungen: Amidbindung vs. Esterbindung vs. Etherbindung (von links nach rechts).

Zur Darstellung der in Abb. 3.2 und Abb. 3.3 schematisch gezeigten Monomere werden Derivate des Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterions **26**, welches in der Arbeitsgruppe von SCHMUCK entwickelt wurde, als zwitterionische Einheit verwendet.^[89] Das Besondere an diesem Baustein ist die Kombination von ionischen Wechselwirkungen mit einem perfekt aufeinander abgestimmten Wasserstoffbrückenmuster, was zu einer effizienten Dimerisierung zweier Moleküle führt (s. Abb. 3.4). So bildet das Zwitterion **26** selbst in polaren organischen Lösemitteln

wie DMSO sehr stabile Dimere ($K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$) und auch in reinem Wasser findet eine Dimerisierung statt ($K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$).^[89]

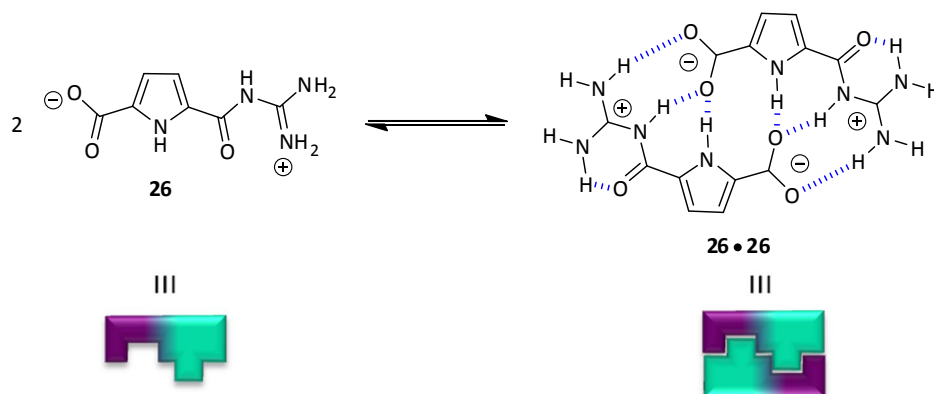


Abb. 3.4 oben: Das Guanidiniocarbonylpyrrol-Carboxylat-Zwitterion **26** und das entsprechende Dimer.
unten: Schematische Darstellung des Zwitterions und des Dimers.

Dabei liegt das Molekül **26** nur in einem pH-Bereich von pH = 5-7 als Zwitterion vor und kann somit auch nur in diesem Bereich Dimere ausbilden. Unterhalb eines pH-Wertes von pH = 5 liegt das Molekül als Kation vor, oberhalb von pH = 7 als Anion. Diese pH-bedingte Schaltbarkeit ist in Abb. 3.5 dargestellt. Aufgrund dieser Schaltbarkeit des Moleküls können supramolekulare Polymere, die auf diesem Bindungsmotiv basieren, in ihrem Aggregationsverhalten durch die Zugabe von Säure oder Base beeinflusst werden.

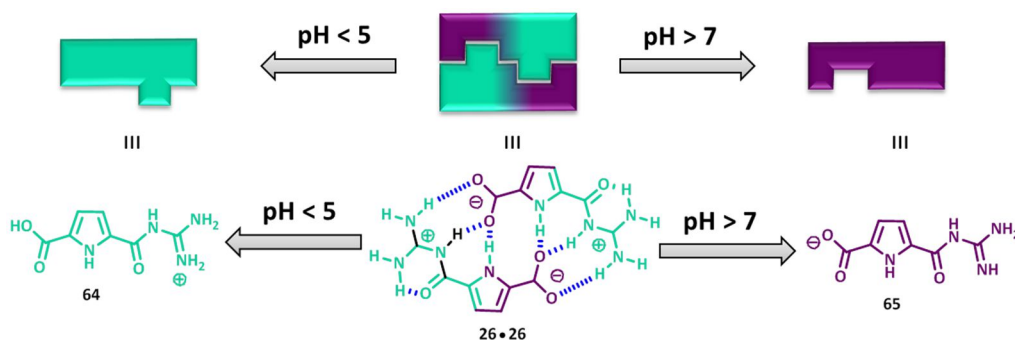


Abb. 3.5 Protonierungszustand des Zwitterions **26** bei verschiedenen pH-Werten.

Die zweite Bindungsstelle basiert auf einer Metall-Ligand-Wechselwirkung. Hierzu soll ein Terpyridinbaustein herangezogen werden (vgl. Abb. 3.6). Dieser Heterozyklus besitzt die Fähigkeit Übergangsmetalle, wie z.B. Eisen, in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 (Ligand: Metall) zu binden. Terpyridine eignen sich besonders gut als Ligand da sie eine hohe Komplexierungskonstante gegenüber Metallen aufweisen (z.B. Fe^{2+} : $\log K_1 = 7.1$; $\log K_2 = 13.8$).^[40,62] Die entstandenen Metallkomplexe weisen eine hohe Stabilität, auch in polaren Medien auf, welche mit kovalenten Bindungen vergleichbar ist.^[70,136]

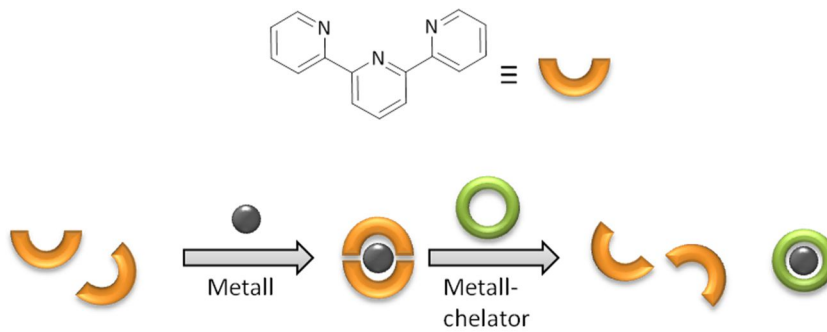


Abb. 3.6 oben: ein Terpyridinligand (Struktur und schematisch). unten: Schaltbarkeit eines Terpyridinliganden.

Ein Vorteil dieser Metall-Ligand-Wechselwirkung besteht darin, dass nach der Zugabe eines Metallchelators, wie z.B. *N*-(2-Hydroxyethyl)ethyldiamintrisessigsäure (HEEDTA), das Metall reversibel entfernt werden kann und so die Bindungsstelle schaltbar ist (vgl. Abb. 3.6).

Kombiniert man die beiden beschriebenen Bindungsmotive miteinander in einem Molekül, so sollten bei richtigem pH-Wert ($\text{pH} = 5-7$) und der Zugabe eines Metalls, dreidimensionale metallosupramolekulare Polymere entstehen. Aufgrund der zwei verschiedenen Bindungsstellen kann der Aggregationszustand des Systems durch unterschiedliche chemische Signale, wie z.B. pH-Änderung, Metallkomplexierung/-dekomplexierung, zwischen Monomer, Oligomer und Polymer gezielt gesteuert werden (s. Abb. 3.7).

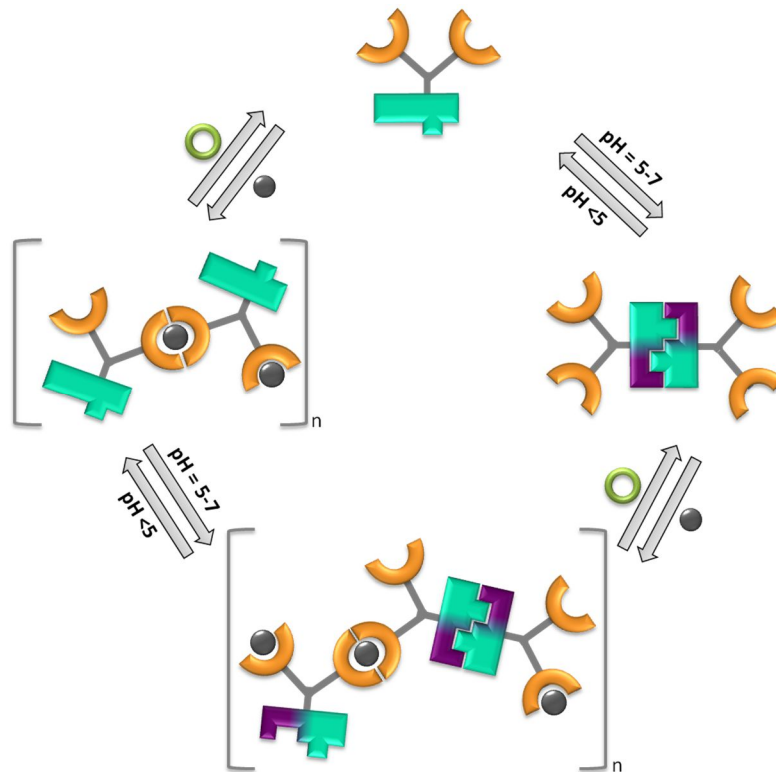


Abb. 3.7 Schematische Darstellung eines orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymers (hier nur dargestellt für ein System mit zwei Terpyridineinheiten und einer zwitterionischen Bindungsstelle).

Um das Aggregationsverhalten der Monomere untersuchen zu können, wäre es sinnvoll zunächst verschiedene Zielverbindungen zu synthetisieren.

Als erste Zielverbindungen sollen die in Abb. 3.8 gezeigten Zwitterionen **66** und **67** dargestellt werden und anschließend deren Aggregationsverhalten untersucht und verglichen werden. Bei diesen Molekülen wurde als Linker das Tris-(2-aminoethyl)-amin (TAEA) verwendet, welches einmal mit zwei Terpyridineinheiten und einem Zwitterion über eine Peptidbindung verbunden wurde (**66**) und ein anderes Mal mit nur einer Terpyridineinheit und zwei Zwitterionen gekuppelt wurde (**67**). Der Linker wurde so gewählt, dass eine intramolekulare Komplexierung der Terpyridine möglichst gering gehalten wird.

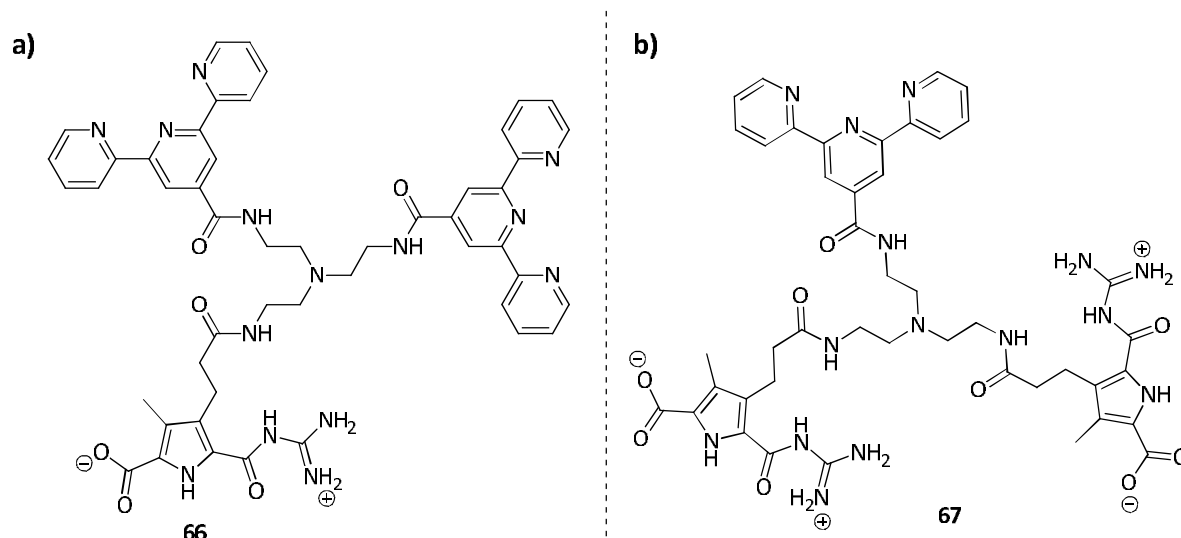


Abb. 3.8 a) Struktur der Zielverbindung **66**, b) Struktur der Zielverbindung **67**.

Eine weitere Zielverbindung stellt das Zwitterion **68** dar. Hierbei wurde ein literaturbekannter Terpyridinbaustein^[137] mit einem Pyrrolbaustein verbunden, bei dem an zwei Stellen ein Terpyridinligand gebunden werden kann (s. Abb. 3.9). In diesem Molekül wurde gezielt kein längerer Linker zwischen Pyrrolbaustein und Terpyridinligand eingebaut, damit eine intramolekulare Komplexierung der beiden Terpyridineinheiten nicht möglich ist.

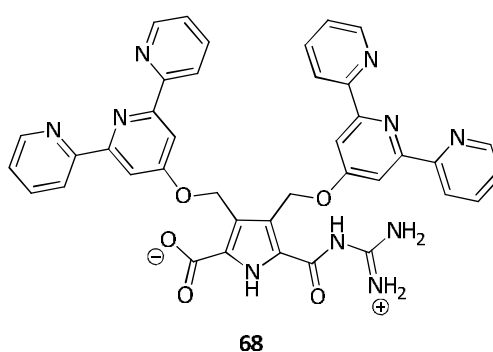


Abb. 3.9 Struktur der Zielverbindungen **68**.

Des Weiteren sollen die Zielmoleküle **69** und **70** dargestellt werden, welche in Abb. 3.10 gezeigt sind. Der Unterschied dieser zwei Moleküle liegt lediglich in der Verknüpfung des Terpyridinliganden mit dem zwitterionischen Molekülteil. Während das Molekül **69** über ein Amid und einen Thioether verknüpft ist, ist das Molekül **70** über einen Ester verbunden.

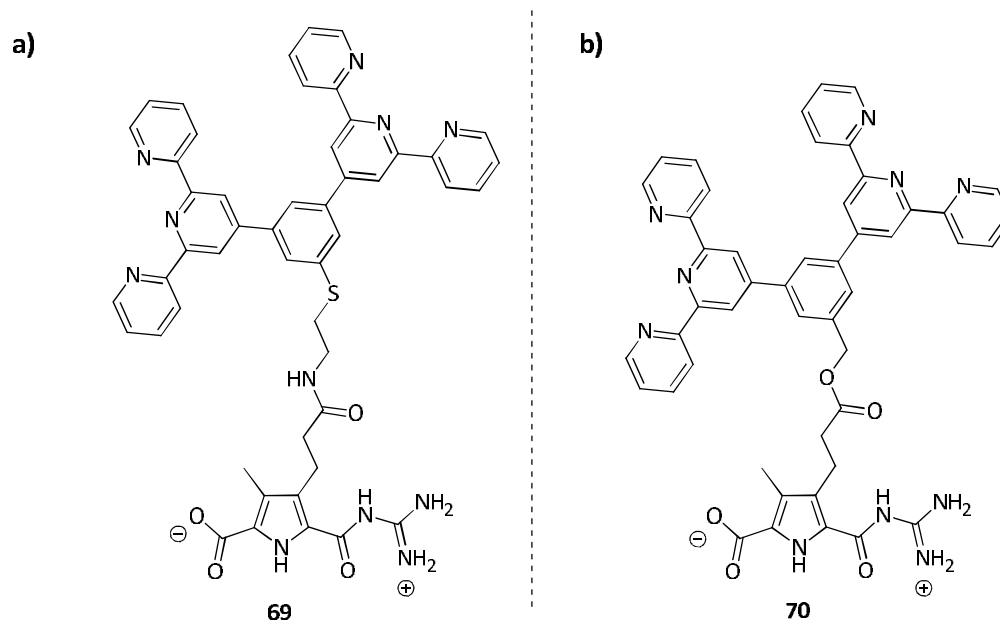


Abb. 3.10 a) Struktur der Zielverbindung **69** und b) Struktur der Zielverbindung **70**.

Als metallkomplexierender Ligand wurde in allen Zielverbindungen ein Terpyridinligand gewählt. All diesen Systemen soll zunächst das Metall Eisen zugegeben werden, um so die Systeme in ihrem Aggregationsverhalten miteinander vergleichen zu können. Eisen(II) wurde als Metall gewählt, da es mit dem Terpyridin stabile *Bisterpyridin*-Fe(II)-Komplexe eingehen kann und zudem leicht aus dem System wieder entfernt werden kann. Somit kann das System reversibel geschaltet werden.

Wird den Zielverbindungen das Metall zugeführt, so sollten sich durch Selbstorganisation der Bindungsstellen dreidimensionale Netzwerke ausbilden lassen. Diese erhaltenen Systeme können dann miteinander in ihrem Aggregationsverhalten verglichen und mögliche Unterschiede herausgestellt werden. Ein weiterer interessanter Punkt ist die Klärung, in wie weit es Unterschiede gibt, wenn eine Bindungsstelle gegen die andere ausgetauscht wird (vgl. Abb. 3.2).

Weitere Punkte, die näher betrachtet werden sollen, sind zum einen das konzentrationsabhängige Verhalten der Metallopolymere in Lösung, sowie die Schaltbarkeit der Systeme durch chemische, wie z.B. Änderung des pH-Wertes, Metallzugabe und Metallchelatoren und physikalische, wie z.B. Temperatur, Einflüsse.

Da bei der Terpyridin-Eisen-Komplexierung eine sehr starke dunkel violette Färbung auftritt (vgl. **Kapitel 2.1.2**), ist es sehr schwierig die Systeme z.B. auf ihre Fluoreszenz hin zu untersuchen. Aus

diesem Grund soll dem System **66** das Metall Zink zugesetzt werden, da dieses nach der Komplexierung die Farbe des Systems nur geringfügig ändert.

Insgesamt ist das Ziel dieser Arbeit, Y-förmige kleine Monomere mit zwei orthogonalen Bindungsstellen zu synthetisieren, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen eine neue Klasse von orthogonal schaltbaren supramolekularen Polymeren in polaren Lösemitteln ausbilden.

DURCHFÜHRUNG UND DISKUSSION

4

Das Ziel dieser Arbeit ist es, kleine monomere Bausteine mit orthogonalen Wechselwirkungen zu synthetisieren, welche reversibel schaltbare supramolekulare Polymere ausbilden können. In den nachfolgenden Kapiteln sollen die Zielverbindungen, welche in **Kapitel 3** beschrieben wurden, im Detail erläutert werden. Zuerst wird in jedem Kapitel die Synthese der jeweiligen Zielverbindung dargestellt und die dabei aufgetretenen Probleme und Herausforderungen beschrieben und diskutiert. Im Anschluss werden die physikalischen und chemischen Untersuchungen zu den Aggregationseigenschaften der einzelnen Systeme diskutiert. Zunächst werden die drei starren Systeme **68**, **69** und **70** in jeweils einem eigenen Kapitel vorgestellt, gefolgt von der Beschreibung der flexiblen Systeme **66** und **67**. Als letztes Kapitel erfolgt dann ein Vergleich zwischen den starren und flexiblen Systemen.

4.1 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG DER STARREN ZIELVERBINDUNG 69

In diesem Kapitel soll das Zielmolekül **69** näher beschrieben und diskutiert werden. Zunächst soll die Synthese der Zielverbindung mit ihren Herausforderungen beschrieben werden. Im Anschluss werden die physikalischen und chemischen Untersuchungen zum Aggregationsverhalten des Systems diskutiert.

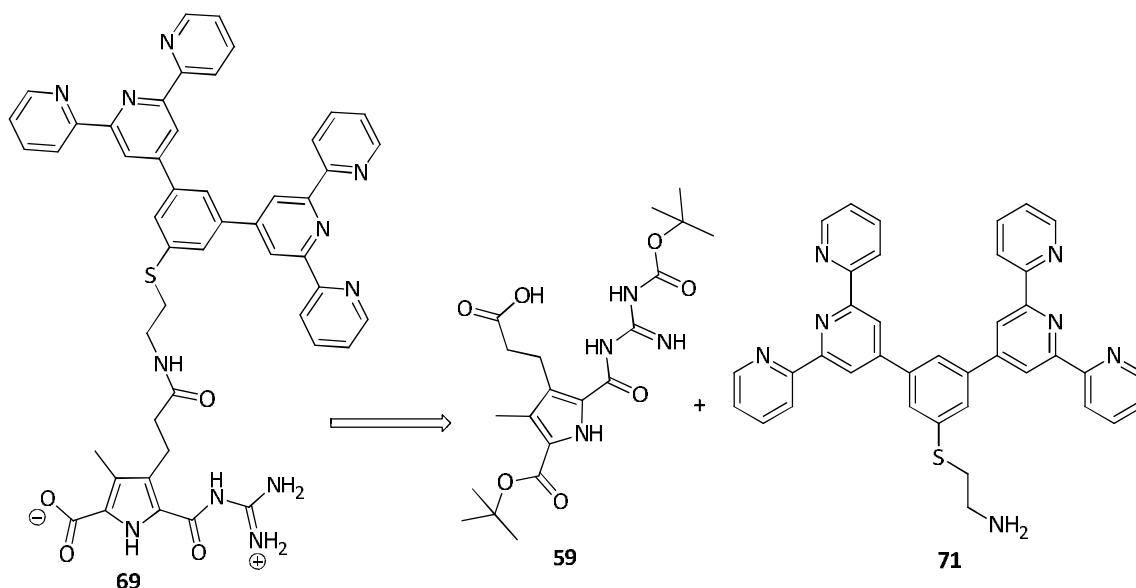


Abb. 4.1 Retrosynthese der Zielverbindung **69**.

4.1.1 Synthese der Zielverbindung **69**

Um die Zielverbindung **69** herzustellen werden, wie in Abb. 4.1 gezeigt, zwei Bausteine benötigt: Zum einen der Grundbaustein **59** (im Folgenden als „Triester“ bezeichnet) und zum anderen der Terpyridinbaustein **71**. Zuerst wird die Synthese des Triesters gezeigt, gefolgt von der Terpyridinsynthese und im Anschluss die Verknüpfung der beiden Bausteine zu dem gewünschten Zielmolekül **69**.

Die Synthese der Verbindung **59** basiert auf der Triesterroute von SCHMUCK *et al.*^[108,131,138] und geht von Acrylsäuremethylester **73** aus, welcher mit Acetylaceton **72** zu dem Methyl-4-acetyl-5-oxohexanoat **74** umgesetzt wird. Nach einer fraktionierenden Destillation konnte das Hexanoat **74** mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Dieses liegt unter der Literatursausbeute von 92 %, ^[138] was auf eine nicht vollständige Umsetzung der Edukte zurück-zuführen ist. So konnte während der Destillation ein Teil des Eduktes **73** zurückgewonnen werden.

Durch eine Knorr'sche Pyrrolsynthese wird die Verbindung **74** mit *tert*-Butylacetoaceton **75** zu dem Diester **77** mit einer Ausbeute von 39 % (Lit.-Ausbeute: 32 %) ^[138] umgesetzt, welcher im

Anschluss zur Säure **78** oxidiert wird. Nach der Aufarbeitung konnte die Säure **78** mit einer Ausbeute von 35 % (Lit.-Ausbeute: 49 %) ^[138] erhalten werden. Die Ausbeuteverluste lassen sich damit erklären, dass die Pyrrolverbindung **77** nicht vollständig zur Säure **78** oxidiert wurde. So kann ein Teil der Verbindung **77** nur zum Aldehyd und nicht zur freien Säure **78** umgesetzt worden sein.

Die Säure **78** wird im nächsten Syntheseschritt mit Boc-Guanidin zu dem geschützten Triester **79** gekuppelt, wobei eine Ausbeute von 67 % erhalten werden konnte, was über der Literatursausbeute von 60 % liegt. ^[108]

Als letzter Schritt wird eine Verseifung mit Lithiumhydroxid durchgeführt, um so die freie Säure **59** zu erhalten. Die Ausbeute dieser Verseifung liegt bei 95 % (Lit.-Ausbeute: 92 %). ^[131] In Abb. 4.2 ist die Synthese des Triesterderivates **59** dargestellt.

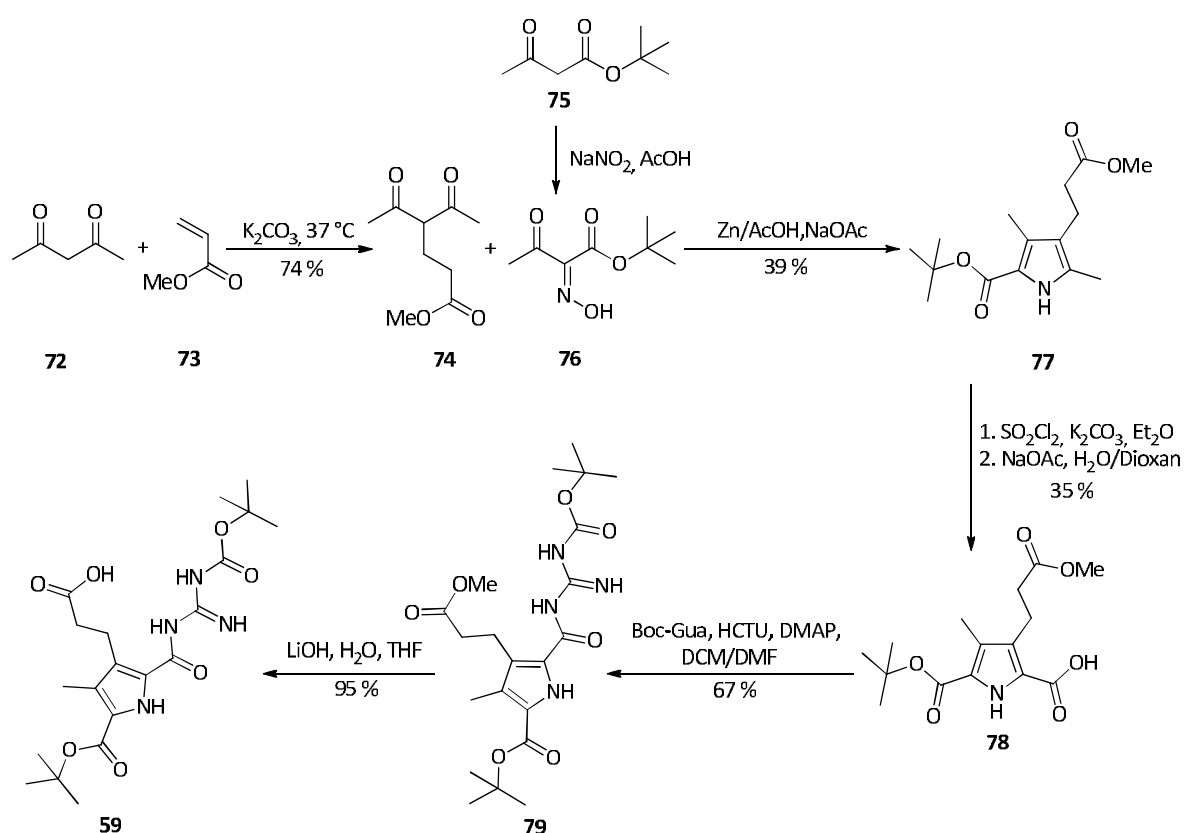


Abb. 4.2 Syntheseroute des Triesterderivates **59**.

Das so erhaltene Triesterderivat **59** soll an den Terpyridinbaustein **71** gebunden werden. Dieser kann ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzen **80** in drei Stufen erhalten werden (s. Abb. 4.3). Dazu wird zunächst das Bromid **80** mittels *tert*-Butyllithium und DMF zu 3,5-Diformylbromobenzen **81** umgesetzt. Dieser Baustein wird in einer weiteren Reaktion mit 2-Acetylpyridin **82** über eine Aldolkondensation mit anschließender inter- und intramolekularen nukleophilen Addition zu dem Bisterpyridin **83** umgesetzt. Über eine aromatische Substitutionsreaktion des Bisterpyridinliganden **83** mit Cysteamin kann der Bisterpyridinbaustein **71** erhalten werden.

Um den literaturbekannten^[139] Baustein 3,5-Diformylbromobenzen **81** zu synthetisieren, wurde eine Suspension aus 1,3,5-Tribrombenzen **80** in trockenem Diethylether, bei -78 °C mit einer *tert*-Butyllithium-Lösung unter Argonatmosphäre versetzt und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde dem Gemisch DMF zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung konnte der Dialdehyd **81** mit einer Ausbeute von 57 % erhalten werden. Bei dieser Reaktion ist die Einhaltung der Temperatur sehr wichtig, da es bei zu hohen Temperaturen zu der Ausbildung von Nebenprodukten kommen kann, welche die Ausbeute des Produktes massiv minimieren. Ist die Reaktionstemperatur zu hoch, zerfällt das *tert*-Butyllithium schnell in Lithiumhydrid und Isobuten. Das entstandene Isobuten kann dann durch weiteres *tert*-Butyllithium in der Allylstellung deprotoniert werden. Dieses führt zu einer weiteren Konzentrationserniedrigung des *tert*-Butyllithiums, wodurch der gewünschte Dialdehyd **81** nur in geringen Mengen gebildet werden kann. Stattdessen wird vermehrt der Monoaldehyd erhalten bzw. auch nur das Edukt **80**, da womöglich nicht mehr genügend *tert*-Butyllithium für die vollständige Reaktion vorhanden ist.

Der Dialdehyd **81** wurde in einer weiteren Reaktion mit 2-Acetylpyridin **82** nach einer literaturbekannten Vorschrift^[140] zu dem Bisterpyridin **83** umgesetzt, allerdings wurde die Vorschrift in einigen Punkten modifiziert, umso eine höhere Ausbeute zu erzielen.

Der Dialdehyd **81** wurde in Ethanol suspendiert und es wurden 6.3 Äquivalente, anstelle der in der Literatur verwendeten 4.4 Äquivalente, des 2-Acetylpyridins **82** zugegeben. Nach 10 Minuten (Literatur: 2 Minuten) wurde eine Natriumhydroxid-Lösung beigemischt. Die so erhaltene dunkelrote Lösung wurde 20 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei auf vollständige Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bis zum Erhalten eines roten Feststoffes geachtet werden muss. Der Feststoff wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des Dichlormethans konnte ein brauner Feststoff erhalten werden, welcher direkt mit Ammoniumacetat und Eisessig umgesetzt wurde, um so das Bisterpyridin **83** als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 39 % zu erhalten, was über der Literatúrausbeute von 30 % liegt.

Im dritten Reaktionsschritt wird die Bisterpyridinverbindung **83** in einer aromatischen Substitutionsreaktion zu dem Bisterpyridin-Amin-Baustein **71** umgesetzt. Hierzu wurden Cysteamin, 18-Krone-6 und Kaliumcarbonat in trockenem THF unter Argonatmosphäre suspendiert. Zu dieser weißen Suspension wurde der Baustein **83** zugegeben und die braune Suspension eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktionskontrolle kann dabei mittels DC-Tests und der Anfärbung mit einer Ninhydrin-Lösung erfolgen. Nach beendeter Reaktion wurde der orangen Lösung Eiswasser zugegeben und der erhaltene Niederschlag abfiltriert. Nach der Trocknung des Feststoffes konnte das Amin **71** mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden.

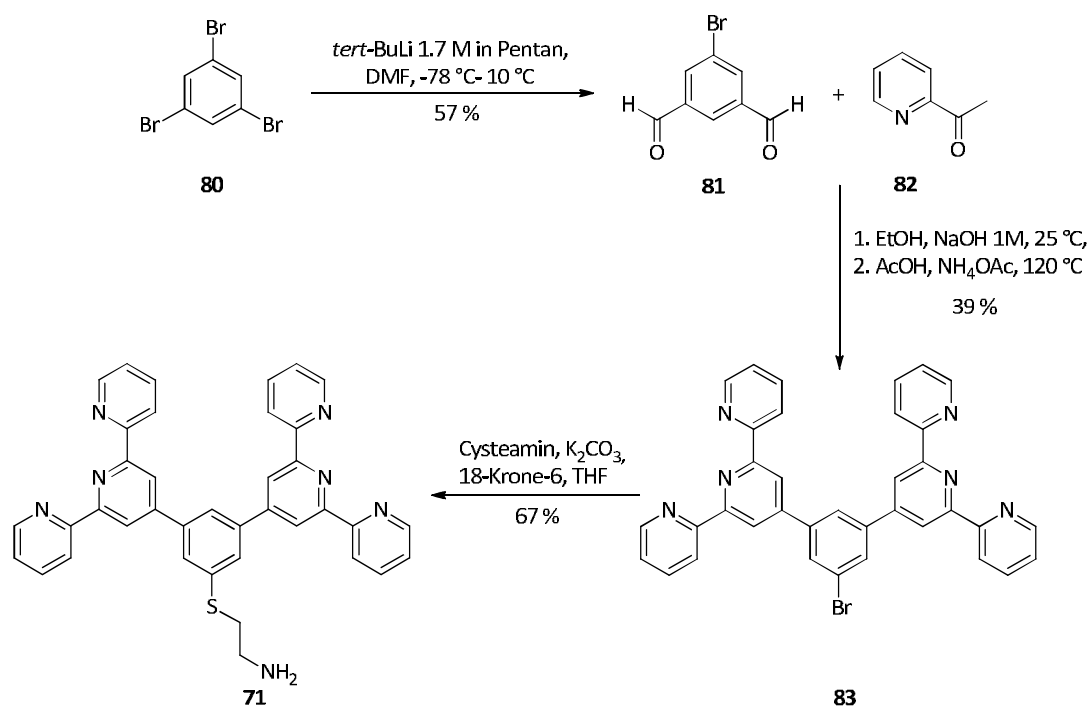


Abb. 4.3 Syntheseroute des Terpyridinbausteins **71**.

Zur Amidkupplung wurden 50 mg des Amins **71** in Dichlormethan (30 mL) suspendiert und unter Rückfluss über Nacht gerührt. Die so erhaltene leicht gelbe Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Triester **59** wurde zugegeben, so dass eine leicht gelbe Suspension entstand. Eine Lösung aus HCTU und DMAP in DMF (0.2 mL) wurden zu der Suspension gegeben und nach einigen Minuten konnte eine gelbe klare Lösung erhalten werden, welche 7-10 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach der vollständigen Umsetzung, was anhand von DC-Kontrollen getestet wurde, wurde das komplette Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit DMF (10 mL) versetzt, um enthaltene Verunreinigungen in Lösung zu bringen. Die Verbindung **84** ist in DMF komplett unlöslich und konnte nach einer Filtration der Suspension erhalten werden. Der Feststoff wurde lyophilisiert und man erhielt einen watteartigen weißen Feststoff (46 mg). Ob es sich hierbei um das reine Produkt **84** handelte oder ob es noch Verunreinigungen aufwies, konnte nicht geklärt werden, da dieser Feststoff komplett unlöslich ist.

Da der Terpyridinbaustein **71** schwer löslich ist und lediglich in warmen Dichlormethan, THF oder Chloroform eine geringe Löslichkeit (< 2 mg/ mL) aufweist, konnte diese Reaktion nur in kleinem Maßstab durchgeführt werden. Bei dem Versuch die Reaktion in größerem Maßstab durchzuführen, wurden drastisch vermindert Ausbeuten beobachtet. Ein Upscaling ist in diesem Fall nicht ratsam, so dass viele kleine Ansätze durchgeführt werden mussten, um das gewünschte Produkt **69** in ausreichenden Mengen zu erhalten.

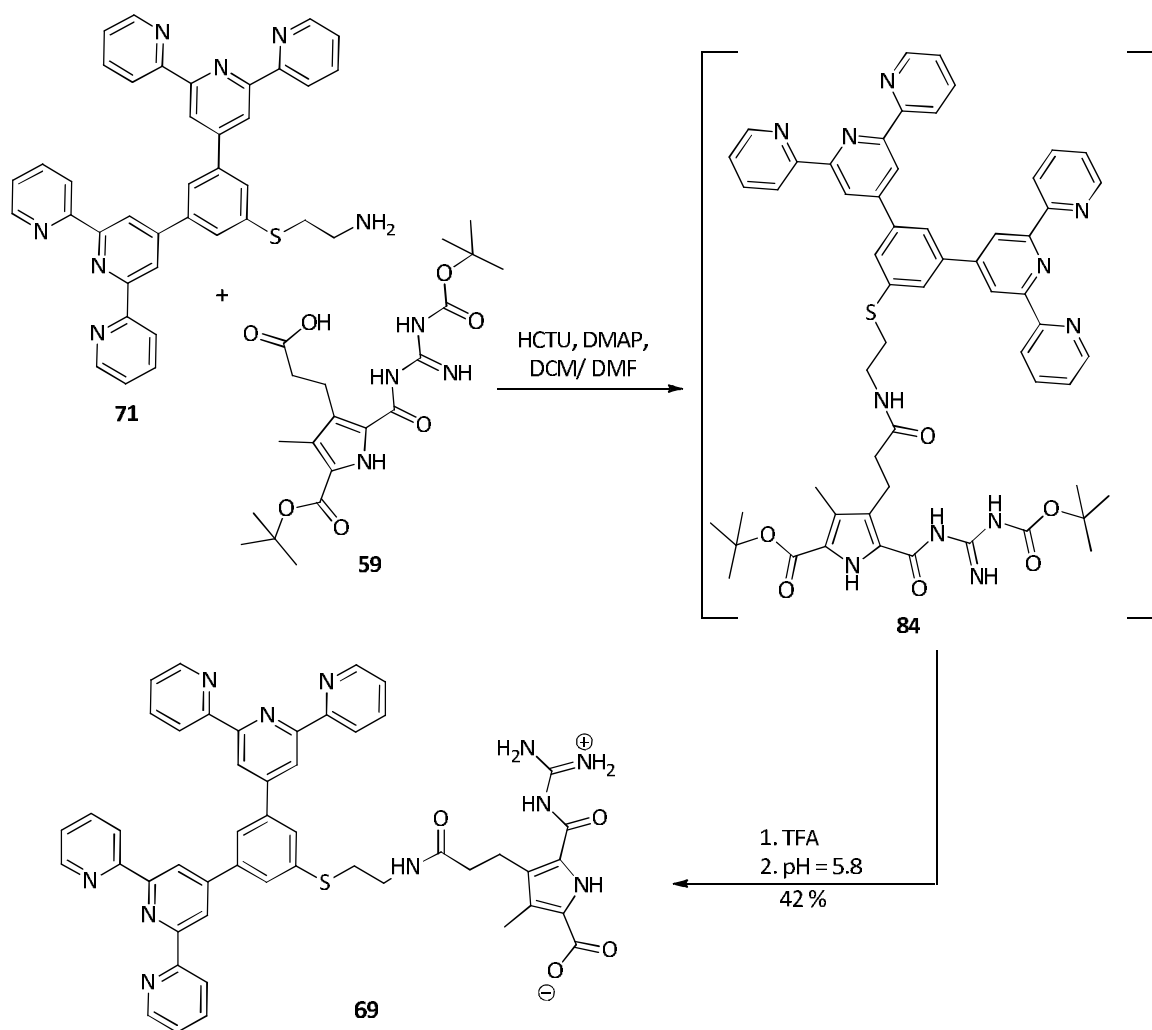


Abb. 4.4 Die Darstellung der Zielverbindung **69**.

Da die Verbindung **84** aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nicht weiter charakterisiert werden konnte, wurde diese ohne weitere Reinigung zur Entschüttung in Trifluoressigsäure (TFA) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die TFA wurde unter vermindertem Druck entfernt, so dass ein magentafarbenes Öl erhalten wurde. Dieses wurde mit einer einmolaren Salzsäure aufgenommen und lyophilisiert. Der erhaltene lila Feststoff wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/ TFA (80 mL/ 2 mL) gelöst und Wasser (100 mL) wurde hinzugegeben. Nach der Einstellung des pH-Wertes auf genau pH = 5.8 mit einer einmolaren Natriumhydroxid-Lösung konnte ein lilafarbener Feststoff erhalten werden. Dieser wurde über einen Nylonfilter abfiltriert, mit Wasser und Chloroform gewaschen und anschließend lyophilisiert. Die Zielverbindung **69** konnte als lila Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 98 % erhalten werden (s. Anhang Abb. 8.1). Es konnte eine Ausbeute von 42 % über die letzten zwei Reaktionsstufen erzielt werden (vgl. Abb. 4.4). Die Zielverbindung **69** wurde mittels ^1H -NMR (s. Abb. 4.9) ^{13}C -NMR und MALDI charakterisiert.

Aus diesem kleinen Monomer mit zwei orthogonalen Bindungsstellen sollen große Polymere gebildet werden. Ob und wie das funktioniert und welche Strukturen diese Polymere dann aufweisen, wird im nächsten Kapitel besprochen.

4.1.2 Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers

Zur Überführung des Bausteins **69** in das gewünschte supramolekulare Metallopolymer wurde im nächsten Schritt die Umsetzung mit Eisen(II)chlorid untersucht. Dabei sollte zunächst die erwartete Komplexstöchiometrie (**69**: $\text{FeCl}_2 = 1:1$, aufgrund zweier Terpyridineinheiten) mittels UV/Vis und Viskosimetrie überprüft werden.

Zunächst wurde eine UV-Titration der Verbindung **69** ($c = 0.2 \text{ mM}$) mit 0-2.5 Äquivalenten Eisen(II)chlorid in DMSO durchgeführt. Dabei wurde bei den Proben, welchen Fe^{2+} zugegeben wurde, eine dunkelviolette Färbung beobachtet, die umso stärker war, je höher die Eisenkonzentration war. Die Probelösungen wurden einen Tag bevor sie gemessen wurden vorbereitet, damit eine vollständige Komplexierung des Eisens stattfinden konnte. Anschließend wurde von jeder Probelösung ein Spektrum aufgenommen (s. Abb. 4.5 a).

Die gemessenen Spektren zeigen, dass bei einer Wellenlänge von $\lambda = 580 \text{ nm}$, mit Zunahme der Eisenkonzentration, eine neue Bande sichtbar wird und stetig ansteigt. Diese so genannte Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande (MLCT-Bande) ist charakteristisch für Eisen-Terpyridin-Komplexe^[39] (vgl. **Kapitel 2.1.2**) und ist die Ursache für die dunkel violette Färbung. Die Pfeile in Abb. 4.5 a zeigen die Veränderung im Spektrum mit dem Anstieg der Eisenkonzentration. Die Bande bei $\lambda = 280 \text{ nm}$ zeigt einen recht starken Anstieg mit Zunahme der Eisenkonzentration und eine leichte bathochrome Verschiebung bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 300 \text{ nm}$. Diese Bande entsteht durch eine Überlagerung der Absorptionsbanden des π -Systems des Terpyridins und des Pyrrols. Die zweite Bande bei $\lambda = 325 \text{ nm}$ wird auch durch den Terpyridin-Liganden hervorgerufen und zeigt auch einen Anstieg der Absorption und eine bathochrome Verschiebung (bis $\lambda = 330 \text{ nm}$) mit Zunahme der Eisenkonzentration. Diese farbvertiefende Verschiebung wird durch das metallkomplexierende Terpyridinsystem hervorgerufen^[39] (vgl. Abb. 2.7).

Eine Auftragung der Absorption der Wellenlänge $\lambda = 580 \text{ nm}$ gegen die verwendeten Äquivalente Eisen zeigt zunächst einen linearen Anstieg und ab einer Zugabe von 1-1.25 Äquivalenten Eisen ein Plateau. Somit bestätigt diese Messung, dass dem System ca. ein Äquivalent Eisen(II)chlorid zugegeben werden muss, um eine vollständige Komplexierung zu erhalten (s. Abb. 4.5 b).

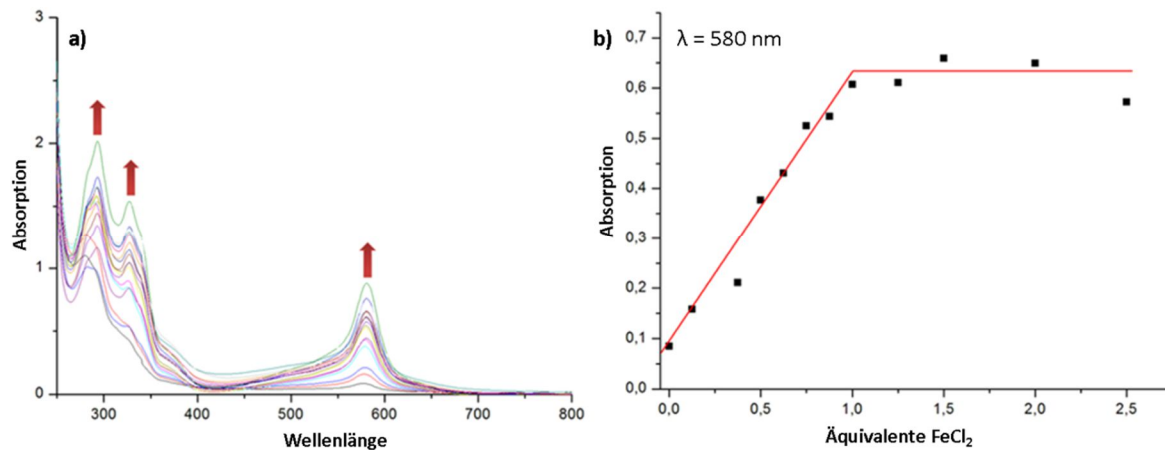


Abb. 4.5 a) Veränderung der UV/Vis-Absorption der Verbindung **69** ($c = 0.2 \text{ mM}$ in DMSO) nach Zugabe von verschiedenen Äquivalenten Eisen(II)chlorid und b) Veränderung des UV/Vis-Absorptionsverlaufs bei einer Wellenlänge von 580 nm.

Dieses Ergebnis sollte zusätzlich noch mittels einer Viskositätsmessung bestätigt werden. Bei der Viskosimetrie wird die Viskosität, also die Zähigkeit, von Flüssigkeiten oder Gasen gemessen. Definiert wird die Viskosität als eine Proportionalitätskonstante zwischen einer Kraft, die aufgewendet werden muss, um zwei parallele Platten mit einer konstanten Geschwindigkeit gegeneinander zu verschieben, und der Verschiebung. Hierbei gilt die Voraussetzung, dass sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil ausbildet, d.h. dass eine laminare Strömung herrscht. Allgemein kann man sagen, dass die Viskosität durch die intermolekularen Kräfte der in der zu messende Probe vorhandenen Moleküle hervorgerufen wird. Es gibt drei verschiedene Arten wie die Viskosität einer Probe bestimmt werden kann: mit Hilfe eines Rotations-, eines Fallkörper- oder eines Kapillarviskosimeters. In diesem Fall wurden alle Messungen mittels eines Kugelfallviskosimeter Lovis 2000 M der Firma ANTON PAAR bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Erdanziehungskraft als treibende Kraft genutzt. Die zu messende Polymerlösung wird in eine Kapillare gefüllt, eine Stahlkugel wird zugegeben und die Kapillare verschlossen. Schematisch ist der Aufbau in Abb. 4.6 dargestellt.

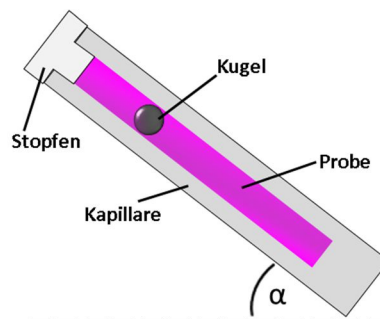


Abb. 4.6 Schematischer Aufbau einer Glaskapillare die für die Kugelfallviskosimetrie verwendet wird (α ist der verwendete Winkel).

Durch den Vergleich der Laufzeiten der Kugel in der Probelösung (t) mit der Laufzeit in reinem Lösungsmittel (t_0), bezogen auf einen bestimmten Neigungswinkel α , wird die relative Viskosität bestimmt. Diese entspricht dem Quotienten aus den Laufzeiten und damit auch dem Quotient aus den jeweiligen Viskositäten η und η_0 (s. Gleichung 4.1). η steht hierbei für die Viskosität der Polymerlösung und η_0 für die Viskosität des reinen Lösungsmittels.

$$\eta_{rel.} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Gl. 4.1 Die mathematische Beziehung der relativen Viskosität.

In manchen Fällen benötigt man zur Auswertung der Messergebnisse die spezifische Viskosität. Diese wird definiert als die Differenz der Laufzeit der Polymerlösung (t) bei einer bestimmten Konzentration und der Laufzeit des puren Lösungsmittels (t_0) geteilt durch die Laufzeit des reinen Lösungsmittels (t_0). Die Gleichung ist dementsprechend wie folgt:

$$\eta_{spez.} = \eta_{rel.} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Gl. 4.2 Die mathematische Beziehung der spezifischen Viskosität.

Die spezifische Viskosität stellt das Verhältnis vom Polymeranteil zu dem Lösungsmittelanteil der Viskosität dar.

Unter Verwendung von Viskositätsmessungen wurde nun ebenfalls eine Titration der Verbindung **69** ($c_0 = 5 \text{ mM}$) mit 0-4 Äquivalenten Eisen(II)chlorid in DMSO durchgeführt. Nach der Zugabe des Eisen(II)chlorids wurde die Lösung eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, um möglichst eine vollständige Komplexbildung zu erhalten, und dann die Viskosität gemessen. Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, steigt die relative Viskosität nahezu linear an bis zu einem Maximum bei einer Zugabe von 1.25 Äquivalenten des Metalls. Danach sinkt die Viskosität relativ schnell bis auf einen Plateauwert um $\eta_{rel.} = 1.3$ ab. Diesen Abfall der Viskosität kann man mit zwei Effekten erklären. Zum einen ist es möglich, dass die gebildeten 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) wieder aufbrechen und es durch den Eisenüberschuss zu einer Bildung von 1:1-Komplexen (Ligand:Metall) kommt. So komplexiert dann jede Terpyridineinheit ein Eisenmolekül und die Viskosität verringert sich, da der Polymerisationsgrad kleiner wird. Dieser Effekt wird wahrscheinlich nur sehr gering sein, da der Terpyridin-Eisen-(2:1)-Komplex eine sehr hohe Stabilität aufweist.^[40,62] Bei der wahrscheinlicheren Ursache handelt es sich um einen Verdünnungseffekt. Bei jeder Zugabe der Eisen(II)chlorid-Lösung wird die Probe etwas verdünnt. Diese Verdünnung spiegelt sich natürlich auch in der Viskosität wieder. Je verdünnter die zu messende Probe ist, desto niedriger ist ihre Viskosität.

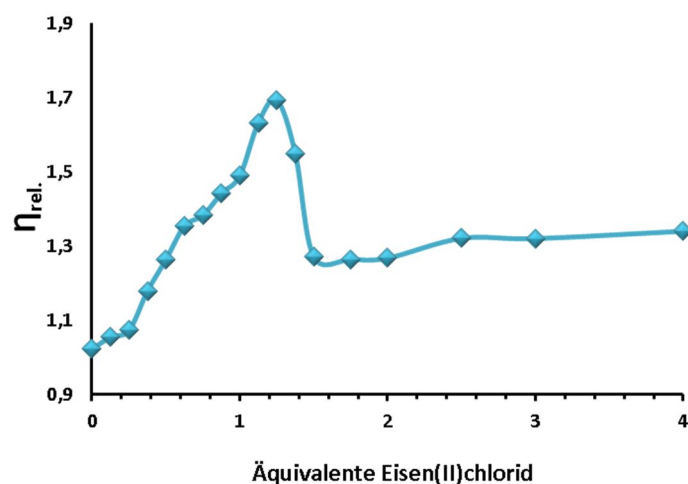


Abb. 4.7 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung der Verbindung **69** ($c = 5 \text{ mM}$ in DMSO) nach der Zugabe von verschiedenen Äquivalenten Eisen(II)chlorid.

Mit Hilfe der durchgeführten UV/Vis- und Viskositätsmessungen konnte gezeigt werden, dass wie erwartet eine 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Bisterpyridin-Liganden und dem Eisen(II)chlorid benötigt wird, um eine vollständig Komplexierung zu erreichen. Aus der zwitterionischen Verbindung **69** kann somit wie folgt das Polymer **85** dargestellt werden:

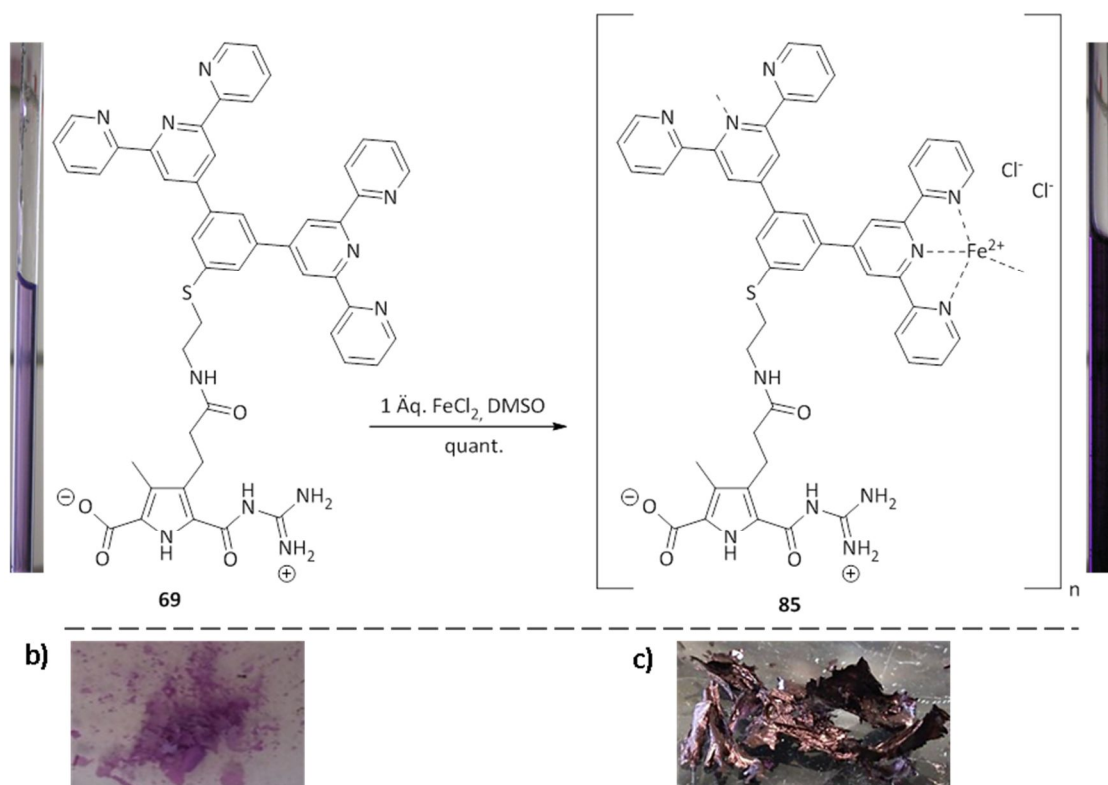


Abb. 4.8 a) Bildung des Metallopolymeren **85** (Mitte), Photographie einer Lösung des Zwitterions **69** in DMSO (links) und des Metallopolymeren **85** (rechts); b) Photographie des Zwitterions **69** und c) des Metallopolymeren **85** als Feststoffe.

Das Zwitterion **69** wurde in trockenem DMSO gelöst. Bei dieser Verbindung ist es besonders wichtig, den pH-Wert auf genau pH = 5.8 einzustellen, da sich ansonsten das Zwitterion nicht komplett ausbildet. Anschließend wurde eine frisch hergestellte Eisen(II)chlorid-Lösung in trockenem DMSO zugegeben. Die leicht lilafarbene Lösung färbte sich direkt dunkel violett und wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **85** konnte als dunkel violetter metallisch schimmernder Feststoff (s. Abb. 4.8 c) mit einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.

Dieses Metallopolymer **85** wurde mittels ^1H -NMR mit dem Zwitterion **69** verglichen (s. Abb. 4.9). Es wurden Spektren in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen und es konnten signifikante Signalverschiebungen der Terpyridin-Protonen beobachtet werden. Zudem waren die Aufspaltungen der Signale des Komplexes nicht mehr scharf zu erkennen, wie z.B. ein Dublett von Dublett von Dublett, sondern nur noch als breite Singulets. Dieses ist sehr charakteristisch für einen Eisen-Terpyridin-Komplex.^[63] Die stärkste Änderung der chemischen Verschiebung ist bei den Protonen 6,6'' zu beobachten (in Abb. 4.9 rot dargestellt).

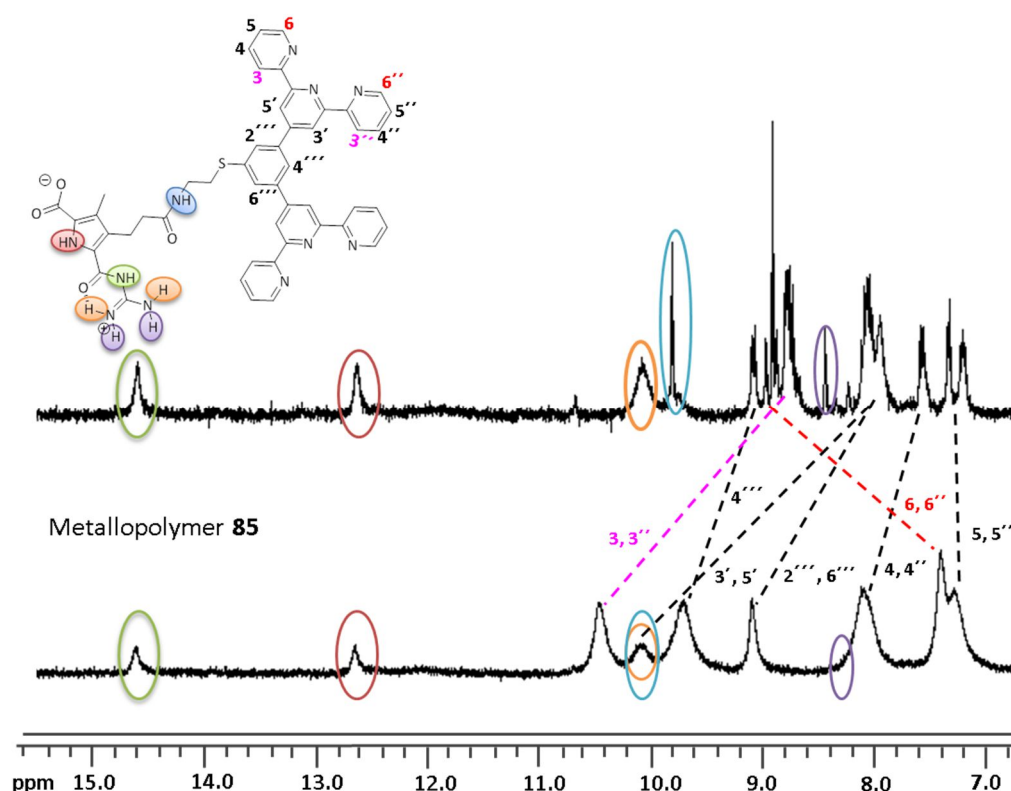


Abb. 4.9 Vergleich der Signalverschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Zwitterions **69** im Vergleich zu dem Metallopolymer **85** ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz, $c = 10 \text{ mM}$).

Durch die Ausbildung des Eisen-Bisterpyridin-Komplexes sind die 6,6''-Protonen über der Ringebene des zentralen Pyridinringes des angrenzenden Liganden lokalisiert, was zu einer Hochfeldverschiebung dieser einzelnen Protonen führt (s. hierzu auch **Kapitel 2.1.2** und Abb.2.8). Zudem ist eine starke Tieffeldverschiebung der Protonen 3,3'' zu beobachten (in Abb. 4.9 pink

dargestellt). Im Gegensatz zu den Verschiebungen der Terpyridinprotonen, konnte bei der Pyrrolverbindung keine Verschiebung der Protonensignale beobachtet werden. Auch war keine Verschiebung der NH-Signale der Guanidgruppe zu sehen. Dieses weist darauf hin, dass die Komplexbildung der Terpyridine durch das Eisen keine Beeinflussung auf die Koordination der Zwitterionen hat. Dieses wurde schon von GRÖGER in seiner Dissertation genauestens mittels ^1H -NMR-Studien untersucht.^[141] Auch GRÖGER konnte feststellen, dass es im Gegensatz zu den Terpyridinprotonen keine Signalverschiebungen für die Pyrrolfunktion und alle Guanidin-Protonen nach der Eisenzugabe gab. Somit konnte er feststellen, dass es keine gegenseitige Beeinflussung oder Störungen der beiden Bindungsstellen gibt. Es konnte somit auch mittels der ^1H -NMR-Analyse bestätigt werden, dass die Eisenkomplexbildung erfolgreich ist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass ein supramolekulares Metallopolymere synthetisiert werden konnte. Um dieses strukturell zu charakterisieren, wurden verschiedene mikroskopische Messmethoden angewendet. Das Polymere wurde durch Aufnahmen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. **atomic force microscope**, kurz AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Helium-Ionen-Mikroskopie (HIM) untersucht. Es wurden verschiedene mikroskopische Methoden verwendet, um zu überprüfen, ob bei allen Messmethoden ähnliche Strukturen erhalten werden.

Die in dieser Arbeit mit dem Transmissionselektronenmikroskop aufgenommenen Bilder wurden mit Hilfe von Herrn Elio Zellermann aus dem Arbeitskreis von Prof. Schmuck (organische Chemie, Universität Essen) an dem Transmissionselektronenmikroskop von Prof. Schlücker (Physikalische Chemie, Universität Essen) durchgeführt. Des Weiteren wurden alle in dieser Arbeit mit dem Helium-Ionen-Mikroskop untersuchten Strukturen in Zusammenarbeit mit Henning Vieker (Fakultät für Physik, Universität Bielefeld) gemessen.

Um die AFM-Messung durchzuführen, wurde jeweils eine 1 mM- und eine 0.3 mM-Lösung des supramolekularen Metallopolymers **85** in DMSO durch ein 4-minütiges spin-coating bei 60 rps auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche aufgetragen. Diese Proben wurden dann im intermittierenden Modus gemessen und die dabei entstandenen Bilder sind in Abb. 4.10 gezeigt. Da die verwendete Mica-Oberfläche geladen ist, wurden zusätzlich Messungen auf einer neutralen Oberfläche durchgeführt, um herauszufinden ob sich die Aggregate auch dann noch ausbilden und nicht nur eine Anordnung aufgrund der geladenen Oberfläche darstellen. Es wurden hierzu TEM- und HIM-Messungen ausgewählt, um eine bessere Auflösung als bei den AFM-Messungen zu erhalten.

Um die gefundenen Strukturen im AFM noch zu bestätigen, wurden auch TEM-Aufnahmen gemessen. Hierzu wurde ein Tropfen einer 0.2 mM Polymer-Lösung in DMSO auf ein 400-mesh formvar Kupfergitter, welches mit Kohlenstoff beschichtet war, aufgebracht. Die Probe wurde ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur und über Nacht im Vakuum gelagert. Nach der Messung konnten die in Abb. 4.10 gezeigten Bilder erhalten werden. Eine weitere Messmethode, die durchgeführt wurde, um die Struktur des Polymers zu klären, waren HIM-Aufnahmen. Bei dieser Methode wird ein feiner He^+ -Strahl über die Oberfläche gescannt und die dabei entstehenden Sekundärelektronen vermessen. Es wurde eine 0.3 mM-Lösung des Polymers **85** in DMSO durch

ein 4-minütiges spin-coating auf eine staubfreie Silizium-Oberfläche aufgetragen. Nachdem die Probe vermessen wurde, konnten die in Abb. 4.10 gezeigten Bilder erhalten werden.

Um die Bilder richtig zu deuten, soll auf folgendes hingewiesen werden: Bei den AFM-Aufnahmen ist der hellere Teil des Bildes die vermessene Struktur und das dunkle die Oberfläche auf der die Struktur gemessen wurde. Bei den TEM- und HIM-Aufnahmen ist es genau anders herum: Die Strukturen sind dunkel dargestellt und die Oberflächen hell.

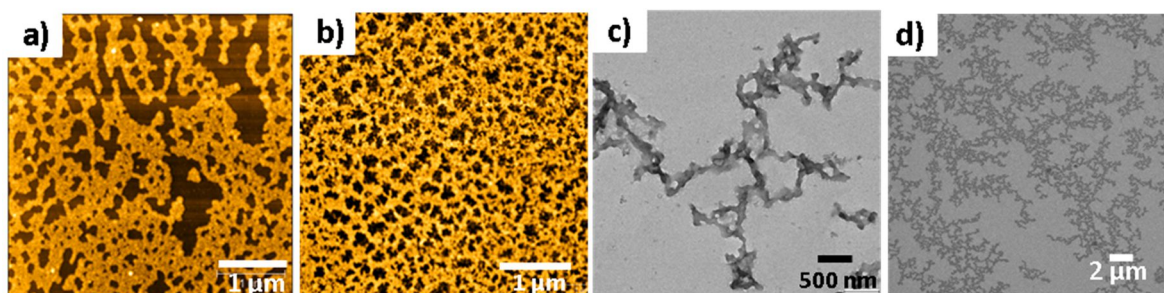


Abb. 4.10 Mikroskopische Aufnahmen des Polymers **85**. a) AFM-Aufnahme $c = 0.3$ mM in DMSO, b) AFM-Aufnahme $c = 1$ mM in DMSO, c) TEM-Aufnahme $c = 0.2$ mM, d) HIM-Aufnahme $c = 0.3$ mM.

Wie aus der Abb. 4.10 hervorgeht können bei allen drei Messmethoden verzweigte bzw. netzwerkartige Strukturen erkannt werden. Während sich bei einer Konzentration von 0.2 mM ein verzweigtes Polymer mit einer Länge von ungefähr $2.5\ \mu\text{m}$ ausbildet (s. Abb. 4.10 c), lassen sich bei einer Konzentration von 0.3 mM viel stärker verzweigte Polymere mit einer Länge von mehreren Mikrometern beobachten (Abb. 4.10 a + d). Bei noch höheren Konzentrationen ($c = 1\text{ mM}$) lassen sich dann stark vernetzte Aggregate finden, die an die Struktur eines Schwammes erinnern (Abb. 4.10 b). Anhand der AFM-Aufnahmen lässt sich bestimmen, dass die Aggregate eine Höhe von ca. 2 nm aufweisen und eine Breite von ca. 100-145 nm bei einer Konzentration von 0.3 mM und 100-170 nm bei einer Konzentration von 1 mM. Allerdings stellt die Breite der AFM-Aufnahmen keine allzu verlässlich bestimmbare Größenordnung dar (vgl. hierzu S. 77-78). Somit lässt sich im AFM zwar gut die Höhe der gefundenen Strukturen ermitteln, jedoch nicht die Breite. Hierzu wurden deswegen die TEM- und HIM-Aufnahmen herangezogen. Bei diesen Messungen lassen sich verlässlichere Werte für die Breite ermitteln, da hier die Strukturen mit einem Laser bzw. Ionenstrahl gescannt werden. Somit passen diese drei Messmethoden sehr gut zueinander und ergänzen sich, um so die erhaltene Struktur genauer beschreiben zu können. Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich eine Breite der Aggregate von 35-70 nm beobachten. An den breiteren Stellen der Polymerstruktur sieht es so aus, als ob sich hier die Stränge des Aggregates überlagern und somit die eigentliche Breite größer erscheinen lassen. Auch die HIM-Aufnahmen zeigen eine Breite von 40-140 nm. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass sich das erhaltene Polymer an manchen Stellen knäult und somit die großen Breiten erklären lassen. Es kann also festgehalten werden, dass die Polymerstruktur mit zunehmender Konzentration stärker vernetzt wird. Jedoch nimmt dieses keinen Einfluss auf die Höhe oder die Breite der Aggregate.

4.1.3 Schaltbarkeit des Polymers

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob es möglich ist, dass gebildete metallosupramolekulare Polymer **85** zu schalten und inwiefern sich der Aggregationsgrad des Systems dadurch ändert. Hierzu wurden verschiedenste externe Stimuli, wie z.B. die Änderung des pH-Wertes, die Zugabe eines Metallchelators, die Auswirkung verschiedener Temperaturen auf das Polymer oder die Änderung der Konzentration untersucht.

Änderung des pH-Wertes

Wie in **Kapitel 3** schon näher erläutert wurde, ist es nur möglich den zwitterionischen Zustand des Zielmoleküls **69** in einem pH-Bereich von $\text{pH} = 5-7$ zu erhalten. Unterhalb eines pH-Wertes von $\text{pH} = 5$ liegt das Molekül als Kation vor, oberhalb von $\text{pH} = 8$ als Anion (vgl. Abb. 3.5). Aufgrund dieser Schaltbarkeit des Moleküls können supramolekulare Polymere, die auf diesem Bindungsmotiv basieren, in ihrem Aggregationsverhalten durch die Zugabe von Säure oder Base beeinflusst werden. Dieses ist literaturbekannt und konnte schon mehrfach gezeigt werden.^[107,108,113,129] Interessant ist hierbei jedoch inwiefern sich die Polymere durch die Veränderung des pH-Wertes verhalten. Die von FENSKE dargestellten stäbchenförmigen Aggregate werden nach der Zugabe von Säure/Base zu den einzelnen Monomeren und es können mittels AFM keine großen Aggregate mehr detektiert werden. Auch bei den netzwerkartigen Polymeren von REHM und HISAMATSU können nach der Zugabe von Säure/Base nur noch die einzelnen Monomere erhalten werden. Das System welches von GRÖGER synthetisiert wurde verfügt über eine Terpyridineinheit und eine zwitterionische Bindungsstelle. Nach der Eisenzugabe können lange lineare Polymere erhalten werden. Nach der pH-Schaltung lassen sich bei diesem System nur noch 2:1-Komplexe nachweisen, die über die Terpyridineinheit gebildet werden. Inwiefern sich diese Tatsache auf das System **85** auswirkt, wurde anhand von AFM- und HIM-Messungen beobachtet. Hierzu wurden die zu vermessenden Proben jeweils mittels spin-coating (4 Minuten bei 60 rps) auf die Oberflächen (Mica bei der AFM-Messung, Silizium bei der HIM-Messung) aufgebracht und direkt vermessen. Bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 5.8$ kann das 3D-netzwerkartige Polymer **85** bei einer Konzentration von $c = 0.3 \text{ mM}$ in DMSO beobachtet werden (s. Abb. 4.11 a + b). Abb. 4.11 a zeigt, dass das gebildete Polymer eine netzartige Struktur aufweist. Diese Strukturen erstrecken sich über die gesamte vermessene Oberfläche und sind somit mehrere Mikrometer groß. Zudem erinnert die Struktur sehr stark an die Struktur eines Schwammes. Wird der Probenlösung vor dem Spincoaten Säure in Form von 10 Äquivalenten TFA zugegeben, diese Lösung für mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf einer frisch präparierten Oberfläche vermessen, so ist bei einer Konzentration von $c = 0.3 \text{ mM}$ in den AFM-Aufnahmen ganz deutlich zu erkennen, dass sich die Struktur stark verändert hat (s. Abb. 4.11 c). Die großen Netzwerke sind nicht mehr zu beobachten. Dafür können kleinere lineare Strukturen ausgemacht werden, die sich auf der Mica-Oberfläche zu kleinen Knäulen anordnen.

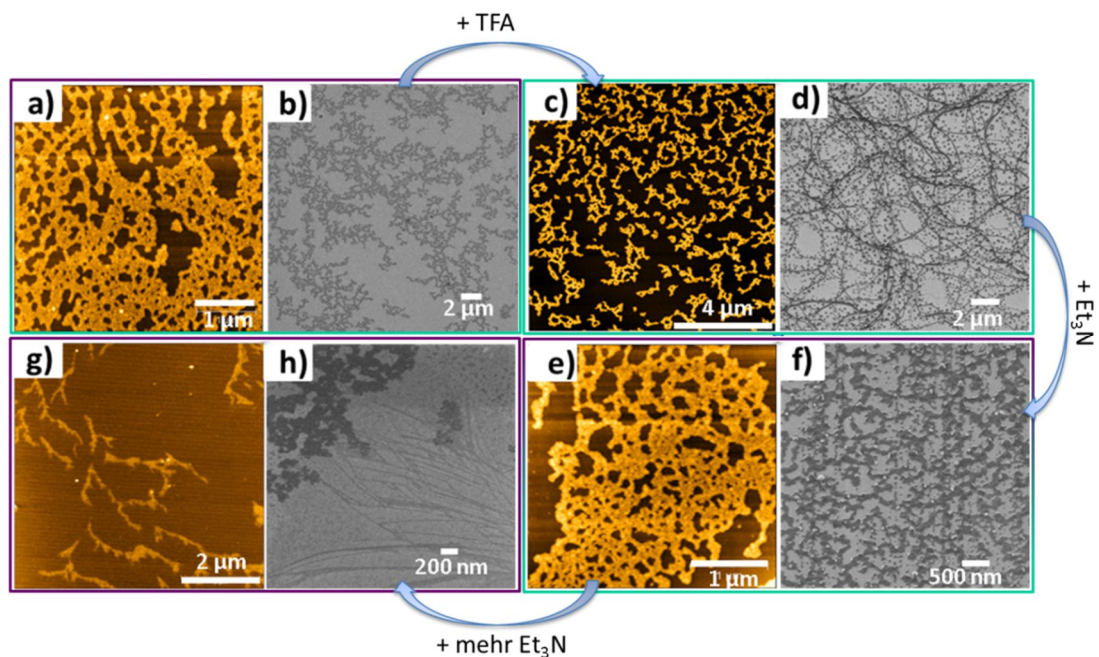


Abb. 4.11 Schaltbarkeit des Systems **85**. AFM-Aufnahme in DMSO, a) $c = 0.3 \text{ mM}$, c) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA}$, e) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$, g) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$ und HIM-Aufnahme in DMSO, b) $c = 0.3 \text{ mM}$, d) $c = 1 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA}$, f) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$, h) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$.

Im Vergleich dazu wurden HIM-Messungen durchgeführt, wo die Proben auf eine Silizium-Oberfläche aufgetragen wurden, um zu schauen ob hierbei noch ein anderes Verhalten der gebildeten Strukturen erhalten werden kann. Da bei den Messungen bei einer Konzentration von $c = 0.3 \text{ mM}$ keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde die Konzentration auf $c = 1 \text{ mM}$ erhöht. Hier konnten dann lange lineare Fasern gefunden werden (s. Abb. 4.11 d + Abb. 4.12).

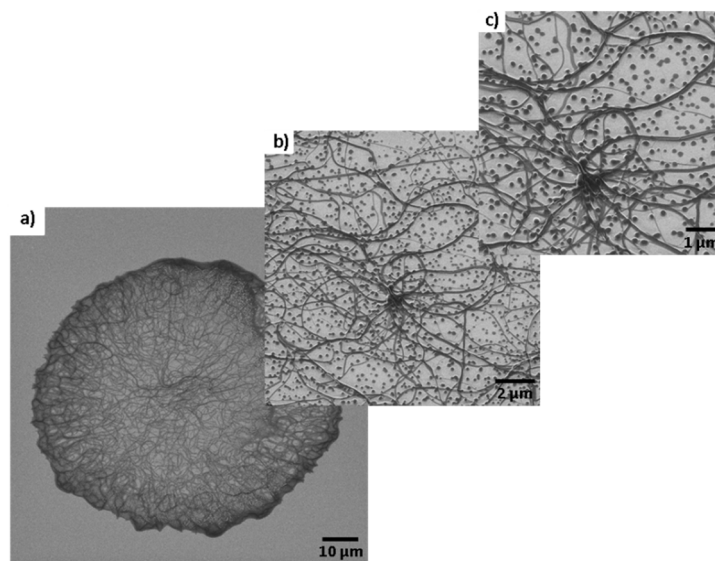


Abb. 4.12 Schaltbarkeit des Systems. HIM-Aufnahmen des Polymers **85** + TFA ($c = 1 \text{ mM}$ in DMSO).

Diese linearen Strukturen lassen sich damit erklären, dass die Selbstaggregation des Zwitterions nicht mehr möglich ist, sobald der zwitterionische Zustand nicht mehr vorliegt. Durch die Zugabe der Säure liegt das Molekül nun als Kation vor. Da aber die metallo-supramolekulare Wechselwirkung zwischen den Terpyridineinheiten und dem Fe^{2+} noch intakt ist, bilden sich lineare Fasern (vgl. hierzu Abb. 4.17). Wird dem System vor dem Spincoaten nun die gleiche Menge an Base zugegeben, hier in Form von 10 Äquivalenten Triethylamin (Et_3N), bildet sich das Zwitterion wieder aus und die netzwerkartigen Strukturen formen sich erneut (s. Abb. 4.11 e + f). Die großen Nanostrukturen können erneut beobachtet werden, wie es oben schon erwähnt wurde. Auch die Zugabe von Base zu der Lösung vor dem Spincoaten zu den netzwerkartigen Aggregaten führt dazu, dass wiederum lineare Polymere beobachtet werden können (s. Abb. 4.11 g + h). Hierbei liegt das Molekül nun als Anion vor, da der pH-Wert über $\text{pH} = 7$ liegt. Wie jedoch schon oben bei der Zugabe der Säure erwähnt, ist die Terpyridin- Fe^{2+} -Koordination noch vorhanden und es können sich so die linearen Aggregate bilden (vgl. hierzu Abb. 4.13). Gibt man dem System weniger als 10 Äquivalente des Triethylamins zu, so kann beobachtet werden wie sich aus den netzwerkartigen Strukturen die entsprechenden linearen Polymeren bilden (s. Abb. 4.11 h + Abb. 4.13). Abb. 4.11 h zeigt eindrucksvoll wie das 3D-netzwerkartige Polymer, welches oben links im Bild zu sehen ist, sich in die linearen Fasern umwandelt (Mitte des Bildes bis rechts unten). Es können Aggregate mit einer Länge von mehreren hundert Nanometern beobachtet werden. Zudem zeigt die Messung, dass die Fasern parallel angeordnet sind (vgl. auch Abb. 4.13 b). Dieses kann auch sehr schön in der Abb. 4.13 a gesehen werden. Hier zieht sich das netzwerkartige Polymer über das gesamte Bild, jedoch wandelt es sich langsam in das lineare Polymer um. Dieses ist gut an den sehr hellen, schon fast weißen, Stellen direkt an dem Netzwerk zu erkennen. Hier wurde das lineare Polymer gerade gebildet und endet in den linearen Fasern.

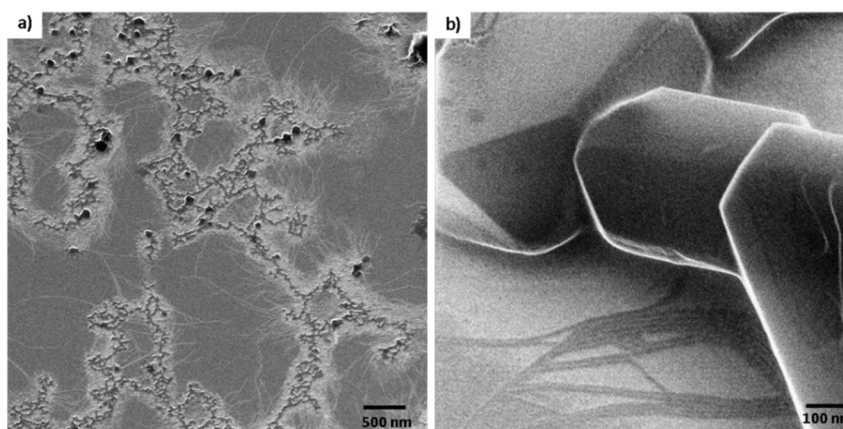


Abb. 4.13 Schaltbarkeit des Systems. HIM-Aufnahmen des Polymers **85** + Et_3N ($c = 0.3 \text{ mM}$ in DMSO). a) zeigt das 3D-Polymer welches durch die Zugabe von Et_3N lineare Fasern ausbildet. b) Die linearen Aggregate. Die großen Strukturen stammen von dem Et_3N (s. hierzu Anhang Abb. 8.8).

Wird dem System nun wieder die gleiche Menge an TFA zugegeben, können die netzwerkartigen Aggregate wiederhergestellt werden. Dieses zeigt, dass das System reversibel sowohl durch Säure als auch durch Base geschaltet werden kann.

Da die Systeme unterschiedliche Strukturen aufweisen, sollte sich dieses auch in der Viskosität der einzelnen Aggregationszustände widerspiegeln. So sollte das 3D-netzwerkartige Polymer eine höhere Viskosität aufweisen als das lineare Polymer. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurde die Lösung des 3D-Polymers bei einer Konzentration von $c = 20 \text{ mM}$ in DMSO mittels eines Kugelfallviskosimeters vermessen. Es konnte eine relative Viskosität von 1.63 ermittelt werden (s. Abb. 4.14). Anschließend wurde dem System TFA zugefügt und die relative Viskosität nahm auf 1.37 ab. Dieses lässt sich damit erklären, dass sich die Polymerstrukturen geändert haben. Zuerst lag ein 3D-Netzwerk vor und nach der Zugabe der TFA lassen sich, wie schon oben erwähnt, lineare Fasern beobachten. Wird dem System nun die gleiche Menge an Base zugesetzt, hier Triethylamin, werden die 3D-Strukturen zurückgewonnen. Dieses ist auch in dem Anstieg der relativen Viskosität auf einen Wert von 1.61 zu erkennen. Wird der Polymerlösung ein Überschuss an Base zugesetzt, so bilden sich erneut die linearen Fasern aus und die ermittelte relative Viskosität beträgt nur noch 1.37. Nach der Zugabe der gleichen Menge an Säure, bildet sich die vernetzte 3D-Polymerstruktur wieder aus und die relative Viskosität steigt auf 1.61 an. Eine Zusammenfassung dieser Schaltung ist in Abb. 4.14 dargestellt.

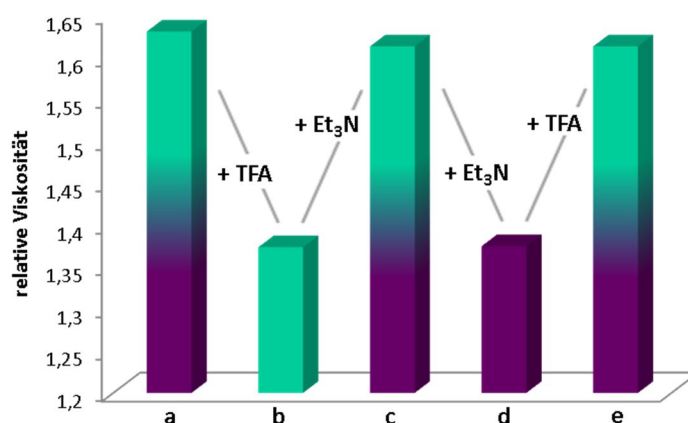


Abb. 4.14 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des 3D-Polymers **85** ($c = 20 \text{ mM}$ in DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an TFA und Triethylamin.

Es konnte somit durch AFM-, HIM- und Viskositätsmessungen gezeigt werden, dass es möglich ist, das Polymer gezielt sowohl durch Säure als auch durch Base reversibel und mehrfach zwischen einem 3D-Polymer und einem linearen Polymer hin und her zu schalten.

Zugabe eines Metallchelators

Die dargestellte Säure-Base-Schaltbarkeit bezieht sich auf den zwitterionischen Teil des Moleküls. Der Baustein **69** weist jedoch noch eine zweite Bindungsstelle auf, die Terpyridineinheiten, welche die Eisen(II)ionen komplexieren. Wie schon in **Kapitel 3** erwähnt wurde, liegt ein Vorteil dieser Metall-Ligand-Wechselwirkung darin, dass durch Zugabe eines Metallchelators, wie z.B. *N*-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure (HEEDTA), das Metall entfernt werden kann und so die Bindungsstelle schaltbar ist (vgl. Abb. 3.6). Das Metall kann mittels HEEDTA entfernt werden, da HEEDTA eine starke Affinität zu Eisen(II) aufweist ($\log K = 12.2$). Dahingegen beträgt die Stabilitätskonstante des Terpyridin-Eisen-Komplexes nur $\log K = 7$. Anhand des Polymers **85** sollte diese Schaltbarkeit getestet werden. Hierzu wurde zunächst ein optischer Test durchgeführt: Zu einer dunkel violetten Polymerlösung von **85** wurde HEEDTA zugegeben und die Mischung bei 60 °C über Nacht gerührt. Es konnte eine nur noch leicht lilafarbene durchscheinende niedrigviskose Lösung erhalten werden (s. Abb. 4.15). Die Farbänderung kommt dadurch zustande, dass durch die Entfernung des Eisens keine MLCT-Bande mehr vorhanden ist. Dieses ist ein erster Hinweis darauf, dass das System auch an der Metall-Ligand-Stelle geschaltet werden kann.

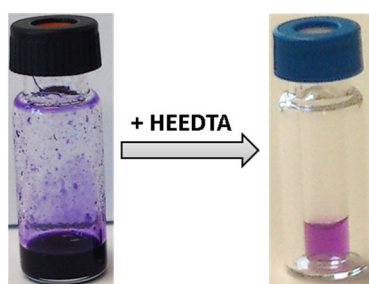


Abb. 4.15 Visuelle Schaltbarkeit des Systems **85** mittels HEEDTA. Linkes: das 3D-Polymer **85** in DMSO, rechts: Polymer **85** nach der Zugabe von HEEDTA.

Auch dieser Prozess wurde mittels mikroskopischer Methoden näher untersucht. Aufgrund der hohen Salzkonzentration, das HEEDTA musste in einem Überschuss zugegeben werden, konnten keine auswertbaren AFM-Ergebnisse erhalten werden, so dass stattdessen HIM-Messungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.16 zusammengefasst. Abb. 4.16 a zeigt die Ausgangssituation: das 3D-Polymer. Fügt man diesem System einen Überschuss an HEEDTA zu, so findet eine Dekomplexierung des Terpyridin-Eisen-Komplexes statt und das Eisen wird an das HEEDTA gebunden. Das Polymer wird zerstört und es bleiben nur noch kleine dimere Einheiten zurück welche mittels des HIM nicht dargestellt werden können, da diese zu klein sind. Stattdessen werden im HIM nur die überschüssigen Salze des HEEDTA gefunden, jedoch keine weiteren höheren Strukturen (vgl. Abb. 4.16 b). Wird dem System nun wiederum Eisen(II)chlorid zugegeben, so können die netzwerkartigen Aggregate zurück gewonnen werden (vgl. Abb. 4.16 c + d). Die in Abb. 4.16 c zu sehenden großen schwarzen Partikel könnten von dem überschüssigen HEEDTA bzw. FeCl_2 stammen. Jedoch lassen sich auch die zurückgewonnen Netzwerke

beobachten. Auch diese Schaltbarkeit ist reversibel und kann bis zu fünf Mal wiederholt werden. Danach ist die Salzkonzentration zu hoch.

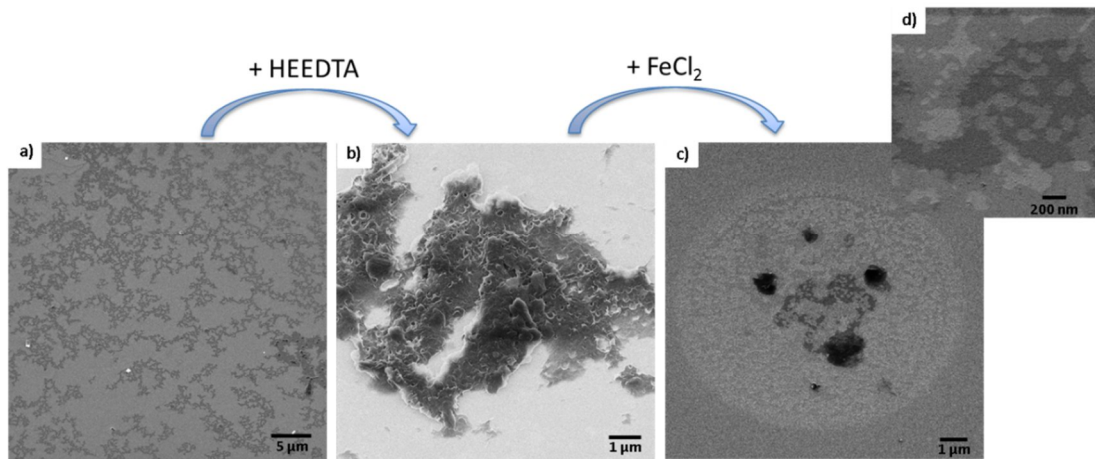


Abb. 4.16 HIM-Aufnahmen der Schaltbarkeit des Systems mittels HEEDTA und FeCl₂. Die Konzentration beträgt $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO. a) Das 3D-Polymer **85**, b) nach Zugabe von HEEDTA sind nur Salze zu beobachten, c) nach der Zugabe von FeCl₂ Zurückgewinnung der 3D-Netzwerke. Die großen schwarzen Bereiche sind überschüssige Salze des HEEDTA's und des FeCl₂, d) Vergrößerung aus c).

Allgemein kann also festgehalten werden, dass es möglich ist, das Polymer durch physikalische Einflüsse, wie die Änderung des pH-Wertes oder die Zugabe eines Metallchelators, reversibel zu schalten. Schematisch ist dies in Abb. 4.17 zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber wurde das Schema nur mit der anionischen Molekülform dargestellt.

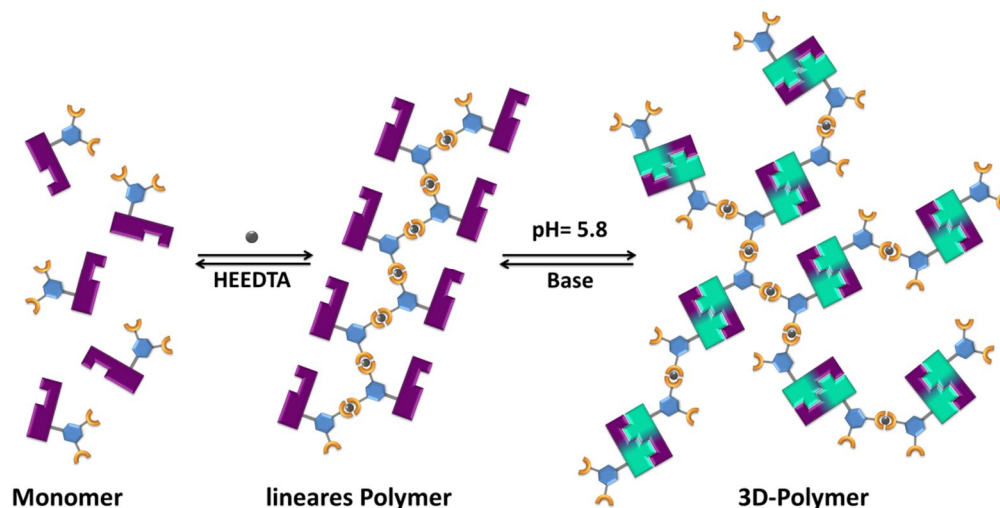


Abb. 4.17 Schematische Darstellung der physikalischen Schaltbarkeit des Systems anhand der anionischen Molekülform. (Es ist auch möglich die Schaltung mit der kationischen Form durchzuführen. Hier wird dann Säure verwendet um das positiv geladene Monomer bzw. lineare Polymer zu erhalten).

Änderung der Temperatur

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von supramolekularen Polymeren ist die Abhängigkeit des Polymerisationsgrads von der Temperatur (vgl. hierzu auch **Kapitel 2.2.1**). Da mit der Erhöhung der Temperatur der mittlere Assoziationsgrad erniedrigt wird, sollte sich dieses anhand der Viskosität bestätigen lassen. Aus diesem Grund wurde eine 3D-Polymer-Lösung in DMSO ($c = 23.7 \text{ mM}$) bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.18 zusammengefasst. Von $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden jeweils die Laufzeiten der Polymerlösung und die des reinen Lösungsmittels in $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Schritten gemessen. Vor jeder Messung wurde die Lösung 10 Minuten lang temperiert. Bei einer Temperatur von $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hat die Polymerlösung eine relative Viskosität von 1.60. Mit steigender Temperatur verringert sich die relative Viskosität bis $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nur geringfügig bis auf 1.51. Ab dieser Temperatur folgt dann jedoch ein linearer Abfall der Viskosität bis schließlich eine Viskosität von 1.11 bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht ist. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass das Polymer **85** bei höheren Temperaturen ein schnelleres dynamisches Verhalten zeigt. So kommt es durch die Wärme zu einer schnelleren Spaltung und Neuausbildung der zwitterionischen Bindung.^[141] Das System wird also die ganze Zeit zwischen dem 3D-Polymer und dem linearen Polymer hin und her geschaltet. Wie schon oben erwähnt weist das lineare Polymer eine geringere Viskosität als das 3D-Polymer auf. Mit steigender Temperatur liegen also mehr lineare Strukturen als 3D-Strukturen vor und die Viskosität ist geringer. Zudem liegt bei hohen Temperaturen ein geringerer Assoziationsgrad vor, wodurch die Polymere kleiner sind und eine geringere Viskosität aufweisen. Durch diese Messung konnte bestätigt werden, dass der Polymerisationsgrad dieses Moleküls auch von der Temperatur abhängt, was charakteristisch für supramolekulare Polymere ist.

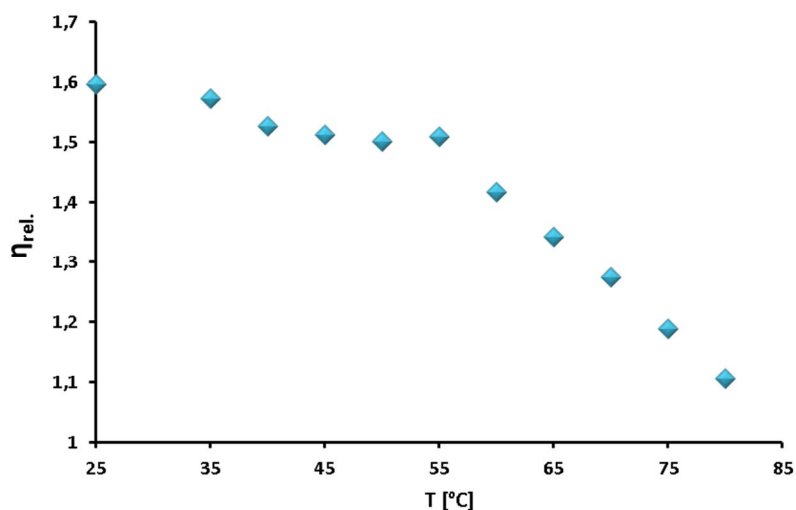


Abb. 4.18 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des 3D-Polymers **85** ($c = 23.7 \text{ mM}$ in DMSO) bei verschiedenen Temperaturen.

Konzentrationsabhängigkeit

Für supramolekulare Polymere ist es sehr charakteristisch, dass mit zunehmender Konzentration der Polymerisationsgrad steigt (vgl. hierzu **Kapitel 2.2.1** und Abb. 2.10). In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des Polymers **85** bei niedrigen sowie hohen Konzentrationen analysiert. Um das Aggregationsverhalten zu klären werden AFM- und TEM-Messungen, sowie Viskositätsmessungen, DOSY-Experimente und Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt.

Zuerst wurden von dem System **85** AFM-Messungen bei einer Konzentration von $c = 0.1$ mM in DMSO durchgeführt. Hierbei konnten kleine runde Partikel beobachtet werden und anhand des Phasenbildes ist zu erkennen, dass es sich bei den gebildeten Strukturen nicht um Vesikel handelt, da hierfür der charakteristische Halo um die Strukturen fehlt (s. Abb. 4.19 c). Sowohl die Höhe als auch die Breite dieser kleinen Aggregate zeigt eine Gauß'sche Verteilung (s. Abb. 4.19 d + e). Die mittlere Höhe der Aggregate liegt bei 1.5 nm und erstreckt sich generell von einer Höhe von 0.5 nm bis hin zu einer Größe von 2.7 nm. Die Breite der Aggregate erstreckt sich von 20-65 nm und hat ein Maximum bei 40-45 nm.

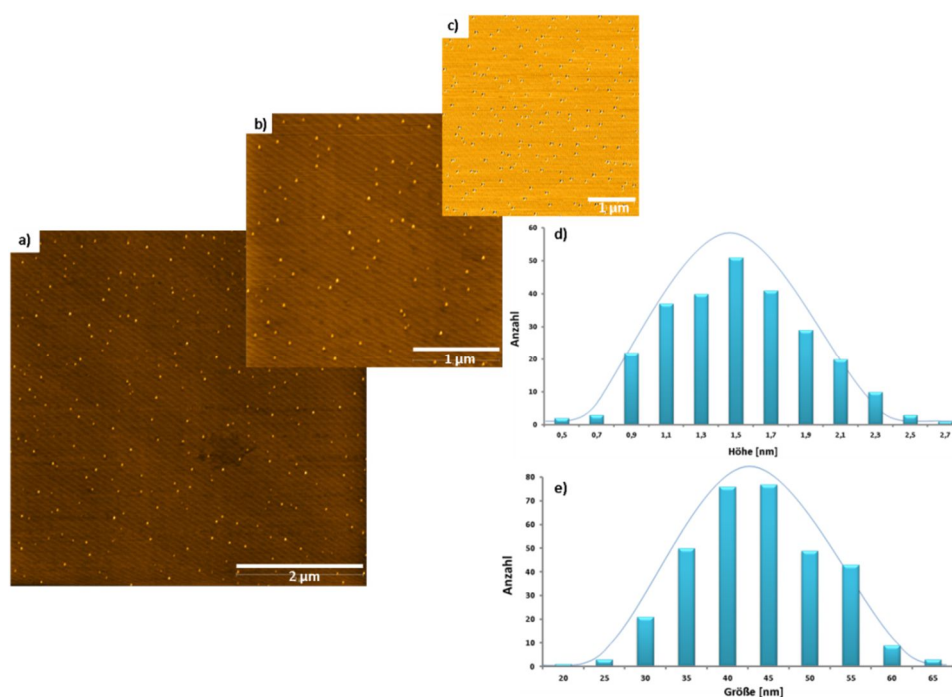


Abb. 4.19 AFM-Aufnahmen der Verbindung **85** bei einer Konzentration von $c = 0.1$ mM in DMSO (a + b) c) zeigt das korrespondierende Phasenbild zu a). d) Gauß'sche Verteilung der Höhe der Partikel, gemessen wurden 300 Partikel. e) Gauß'sche Verteilung der Breite der Partikel, gemessen wurden 400 Teilchen.

Allerdings sind die Werte der Breite mit Vorsicht zu betrachten, da bei der Auswertung der Strukturbreite bei AFM-Messungen stets eine gewisse Tipverbreiterung, der so genannte Tip Broadening Effekt, berücksichtigt werden muss. Dieser Effekt besagt, dass wenn die zu messende Struktur einen kleineren Durchmesser aufweist als der Durchmesser der verwendeten Nadelspitze mit der die Probe vermessen wird, ist es nicht möglich die komplette Probe exakt abzutasten.

Stattdessen wird noch ein Bereich mitgemessen, der nicht zur Probe gehört, was dazu führt, dass die abgebildete Struktur breiter wirkt, als sie in Wirklichkeit ist. Schematisch ist dieser Effekt in Abb. 4.20 gezeigt.

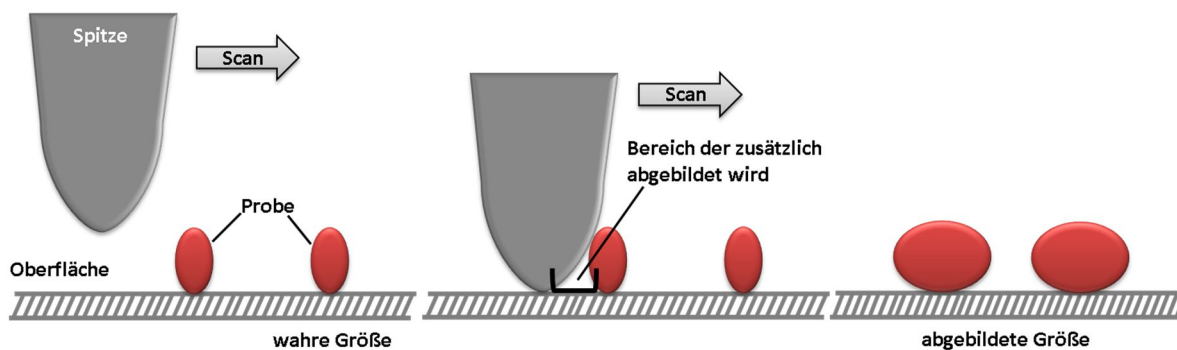


Abb. 4.20 Schematische Darstellung des „Tip Broadening“ Effekts.

Aus diesem Grund wurden zusätzlich TEM-Messungen durchgeführt, da es bei dieser Messmethode keine „Verfälschung“ der Größen der gefundenen Strukturen gibt. Wie in Abb. 4.21 gezeigt wird, konnten bei einer Konzentration von $c = 0.1 \text{ mM}$ in DMSO der Verbindung **85** auch im TEM kleine runde Strukturen mit einer Größe von ungefähr 3 nm beobachtet werden.

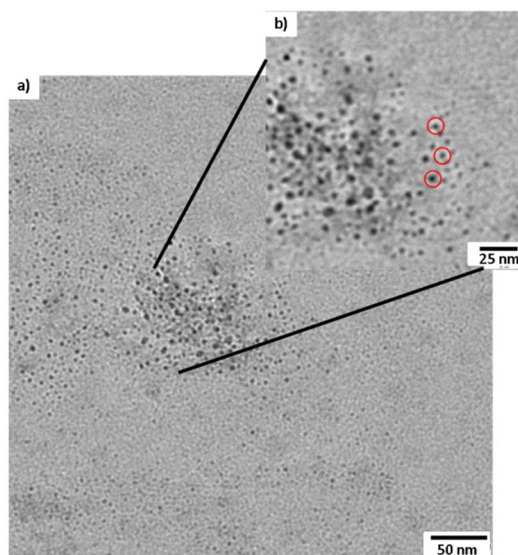


Abb. 4.21 TEM-Aufnahmen der Verbindung **85** bei einer Konzentration von $c = 0.1 \text{ mM}$ in DMSO. Rot eingekreist sind die ca. 3 nm großen cyclischen Strukturen.

Es ist literaturbekannt, dass sich in Anwesenheit von Metallionen sechs der Bisterpyridine so zusammenlagern, dass sich hexamere cyclische Strukturen ausbilden.^[140] Aus diesem Grund wurde vermutet, dass dieses auch hier der Fall sein könnte. Somit würde man die in Abb. 4.22 (C) gezeigte Struktur erhalten. Die in dem Molekül vorhandene Guanidinpyrroleinheit ist sowohl

positiv, als auch negativ geladen. Somit liegt das Molekül als Zwitterion vor. Zwei dieser zwitterionischen Einheiten können nun dimerisieren und so ist es möglich, dass sich zwei der hexameren Strukturen zusammenlagern und aufgrund der Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten eine hexamere Container-Struktur (D) ausbilden können. Schematisch ist die Bildung der hexameren Container-Strukturen in Abb. 4.22 dargestellt.

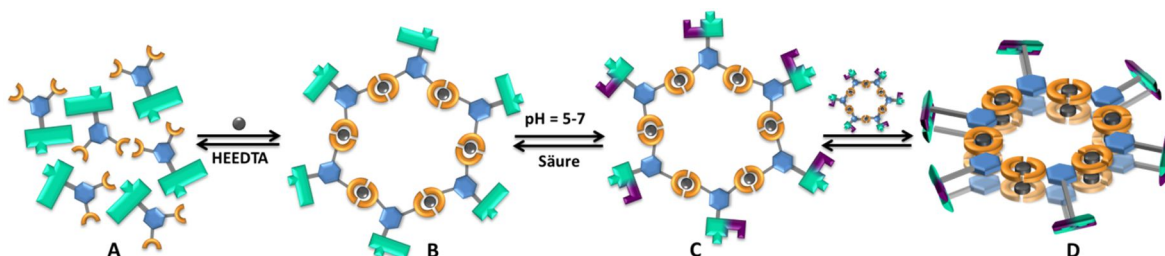


Abb. 4.22 Schematische Darstellung der Bildung der hexameren Container-Strukturen.

Diese Vermutung wurde mittels Kraftfeld-Rechnungen untersucht. Alle in dieser Arbeit gezeigten Kraftfeld-Rechnungen wurden von Wilhelm Sicking durchgeführt. Die molekularen Kraftfeldrechnungen solch eines Container-Systems wurden mit dem Programm MacroModel Vers. 9.9 der Firma SCHRÖDINGER MAESTRO durchgeführt. Die dabei gefundene Minimumstruktur zeigte, dass es prinzipiell möglich ist, solche Container-Strukturen auszubilden. Die berechneten Container-Strukturen weisen dabei eine Höhe von 1.6 nm und eine Breite von ungefähr 3 nm auf.

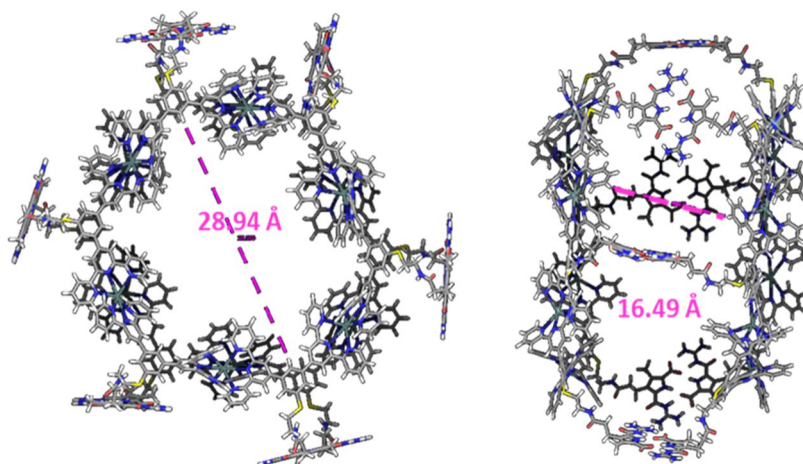


Abb. 4.23 Kraftfeld-Rechnung der cyclischen hexameren Container-Struktur des Systems 85.

Die so berechneten Abmessungen dieser Container liegen in der gleichen Größenordnung wie die gefundenen Abmessungen in den AFM- und TEM-Aufnahmen. So konnte anhand dieser beiden Messmethoden herausgefunden werden, dass die gefundenen cyclischen Strukturen eine Höhe von 1.5 nm aufweisen und eine Breite von ungefähr 3 nm. Um zu überprüfen, ob diese Container-Strukturen auch in Lösung vorkommen, oder ob es sich hierbei nur um zufällig gebildete Strukturen auf den Oberflächen handelt, sollte die Größe der Systeme in Lösung mittels

diffusionsgerichteter NMR-Spektroskopie (engl. **diffusion ordered spectroscopy**, DOSY) bestimmt werden.

In Lösung gibt es für Moleküle zwei Möglichkeiten sich zu bewegen, zum einen die Rotation und zum anderen die Translation. Der vielleicht wichtigste Modus des molekularen Transportes ist die translatorische Diffusion. Unter der Eigendiffusion versteht man die willkürliche, also ziellose, translatorische Bewegung von Partikeln, die in der thermischen Energie der Teilchen ihren Ursprung hat.^[142] In der DOSY-NMR-Spektroskopie können Diffusionskoeffizienten von supramolekularen Verbindungen oder einfachen Molekülen mit Hilfe von Feldgradienten bestimmt werden. Unter vorgegebenen Bedingungen, wie der Viskosität des Lösungsmittels und der Temperatur, hängen die Diffusionskoeffizienten sowohl von der Größe als auch der Form der zu messenden Strukturen ab. Der wohl bekannteste Zusammenhang zwischen der Diffusion und der molekularen Größe wird durch die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung ausgedrückt.

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{RT}{Nf}$$

Gl. 4.3 Die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, f ist der sogenannte hydrodynamische Friktionskoeffizient, N die Avogadrozahl und R die relative Gaskonstante. Für ein sphärisches Molekül in einem kontinuierlichen Medium der Viskosität wird f durch die STOKES-Gleichung gegeben

$$f = 6r_H \pi \eta$$

Gl. 4.4 Die STOKES-Gleichung

r_H ist der hydrodynamische Radius oder auch STOKES-Radius genannt. Die Kombination der Gleichung 4.3 und 4.4 liefert dann die bekannte STOKES-EINSTEIN-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6r_H \pi \eta}$$

Gl. 4.5 Die STOKES-EINSTEIN-Gleichung

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass unter kontrollierten Bedingungen über die Messung des Eigendiffusionskoeffizienten eines Moleküls auch Informationen über dessen Eigenschaften wie Größe bzw. dazu proportionale Parameter erhalten werden können.

Die STOKES-EINSTEIN-Gleichung dient nur zur Berechnung von sphärischen Teilchen. Wie oben jedoch schon erwähnt wurde, weisen die Container-Strukturen eine zylindrische Form auf und können nicht hundert prozentig nach der STOKES- EINSTEIN- Gleichung berechnet werden. Daher muss für die Berechnung dieser Strukturen ein Formfaktor berücksichtigt werden. Hierbei geht man davon aus, dass zylindrische Partikel folgender Maßen vorliegen, wobei a die Höhe des Partikels darstellt und b den Radius:

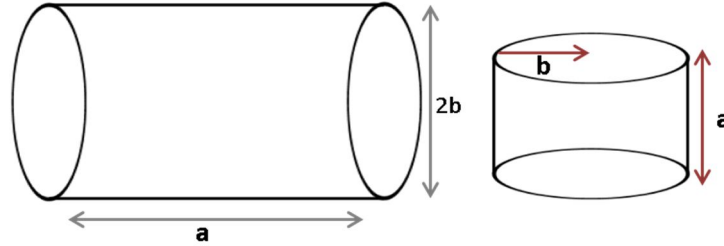


Abb. 4.24 Schematische Darstellung eines zylindrischen Teilchens. Wobei a die Höhe ist und b der Radius.

Es wird eine einfache Überlegung verwendet, um den Diffusionskoeffizienten für zylindrische Partikel zu berechnen. Zunächst ist das Volumen eines Zylinders nach folgender Gleichung gegeben

$$V_{rod} = 2\pi ab^2$$

Gl. 4.6 Gleichung zur Berechnung des Volumens eines zylindrischen Teilchens.

Als nächstes ist das Achsenverhältnis P definiert als der Quotient aus der Höhe a und dem Radius b

$$P = a / b$$

Gl. 4.7 Gleichung zur Berechnung des Achsenverhältnisses P .

Für einen zylindrischen Partikel ergibt sich somit

$$f = f_0 \frac{(2/3)^{1/3} P^{2/3}}{\ln(2P) - 0.30}$$

Gl. 4.8 Gleichung um den hydrodynamischen Friktionskoeffizienten zu bestimmen.

wobei f_0 definiert ist als

$$f_0 = 6\pi\eta R_0$$

Gl. 4.9 Gleichung zur Berechnung von f_0

Bei der Annahme, dass die sphärischen und zylindrischen Teilchen die gleichen Volumina aufweisen lässt sich R_0 dann wie folgt berechnen:

$$V_{sphere} = V_{rod}$$

$$\rightarrow \frac{4\pi}{3} R_0^3 = 2\pi ab^2 \quad \rightarrow \quad R_0^3 = \frac{3ab^2}{2} \quad \rightarrow \quad R_0 = \sqrt[3]{\frac{3ab^2}{2}}$$

Gl. 4.10 Gleichung zur Berechnung von R_0

Als Gesamtgleichung zur Berechnung von zylindrischen Teilchen ergibt sich nun folgende Gleichung die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden kann

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \sqrt[3]{\frac{3ab^2}{2} \left(\frac{(2/3)^{1/3} P^{2/3}}{\ln(2P) - 0.30} \right)}}$$

Gl. 4.11 Die Gesamtgleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von zylindrischen Teilchen

Die durchgeführten DOSY-Experimente wurden von Manfred Zähres (physikalische Chemie, Universität Essen) angefertigt und es wurden jeweils die Konzentrationen $c = 5 \text{ mM}$, $c = 25 \text{ mM}$ und $c = 65 \text{ mM}$ einer Lösung der Metalloverbindung **85** in DMSO vermessen. Die aus den Spektren (s. Abb. 4.25) bestimmten Diffusionskoeffizienten D sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die hydrodynamischen Radien r_H wurden mittels der STOKES-EINSTEIN- Gleichung (Gl. 4.5) berechnet und sind ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1 Die Werte des Diffusionskoeffizienten D der Verbindung **85** bei $c = 5 \text{ mM}$, 25 mM und 65 mM , welche aus dem DOSY-Experiment erhalten wurden und die dazugehörigen hydrodynamischen Radien r_H und hydrodynamischen Durchmesser d_H

Konzentration	$\log D [\text{m}^2/\text{s}]$	$D [\text{m}^2/\text{s}]$	$r_H [\text{m}]$	$d_H [\text{m}]$
5 mM	-10.44	3.6×10^{-11}	1.5×10^{-9}	3.0×10^{-9}
25 mM	-10.85	1.4×10^{-11}	3.9×10^{-9}	7.8×10^{-9}
65 mM	-10.12	7.6×10^{-11}	0.7×10^{-9}	1.4×10^{-9}

Hierbei ist zu erkennen, dass je höher die Konzentration wird, umso kleiner wird der Diffusionskoeffizient und der hydrodynamische Radius nimmt zu. Dieses ist damit zu erklären,

dass mit steigender Konzentration die Aggregate größer werden. Während sich bei der vermessenen 5 mM-Lösung in dem Spektrum scharfe Signale finden lassen, was auf definierte Strukturen hinweist, sind bei der 25 mM-Lösung recht breite Signale zu finden (vgl. Abb. 4.25 a). Hier lassen sich gegebenenfalls schon polymere Strukturen finden. Bei noch höheren Konzentrationen ($c = 65 \text{ mM}$) findet eine sehr starke Aggregation statt, so dass die Signale im NMR sehr breite Singulets darstellen.

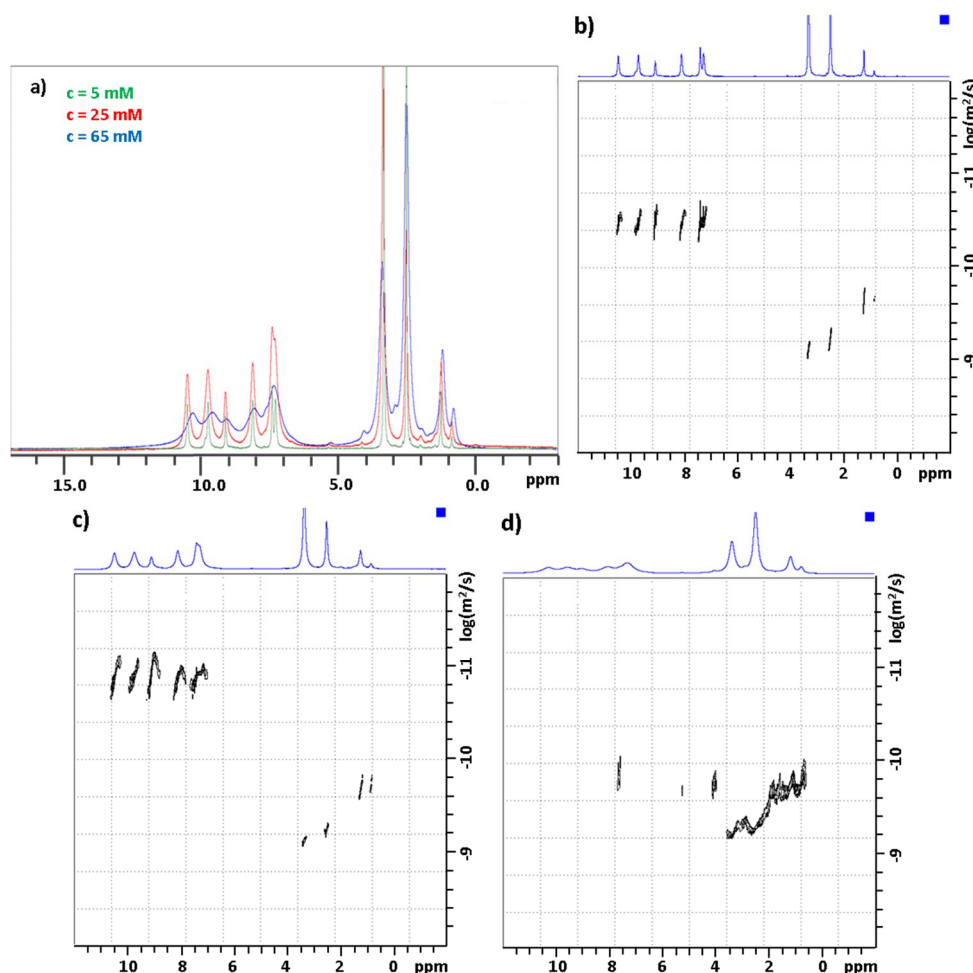


Abb. 4.25 DOSY-Messungen der Verbindung **85** bei den Konzentrationen b) $c = 5 \text{ mM}$, c) $c = 25 \text{ mM}$ und d) $c = 65 \text{ mM}$. a) zeigt die gemessenen NMR-Spektren der drei Konzentrationen.

Daraus ergibt sich ein Verlust der Signale im Diffusionsexperiment und D kann nicht mehr ordnungsgemäß berechnet werden (vgl. Tabelle 4.1). Der Diffusionskoeffizient des Polymers liegt bei der Konzentration von 65 mM bei $D = 7.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und bei der Konzentration von 25 mM bei $D = 1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Eigentlich sollte der Diffusionskoeffizient bei einer höheren Konzentration geringer werden. Wie schon erwähnt lässt sich dieses mit den stark verbreiterten Signalen und dem damit einhergehenden Signalverlust erklären. Somit lässt sich jedoch festhalten, dass bei sehr hohen Konzentrationen große Aggregate vorliegen.

Wird nun der Diffusionskoeffizient D für zylindrische Partikel anhand von Gleichung 4.11 berechnet unter der Verwendung der erhaltenen Werte der Kraftfeld-Rechnungen (also für die Höhe $a = 1.64 \times 10^{-9} \text{ m}$, den Durchmesser $b = 2.89 \times 10^{-9} \text{ m}$ und das Verhältnis von $a/b = p = 1.14$)

so erhält man einen theoretischen Diffusionskoeffizienten von $D = 3.48 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\log D = -10.46$). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Diffusionskoeffizienten der mittels DOSY-NMR für die Lösung bei einer Konzentration von 5 mM bestimmt wurde ($D = 3.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $\log D = -10.44$). Somit konnte die Existenz von kleinen cyclischen hexameren Container-Strukturen auch in Lösung bei niedrigen Konzentrationen bestätigt werden.

Allgemein kann zusammengefasst werden, dass das Molekül **85** bei geringeren Konzentrationen kleine cyclische Container-Strukturen ausbildet und bei höheren Konzentrationen 3D-netzwerkartige Aggregate. Schematisch ist dieses in Abb. 4.26 noch einmal zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber wurde das Schema nur mit der anionischen Molekülform dargestellt.

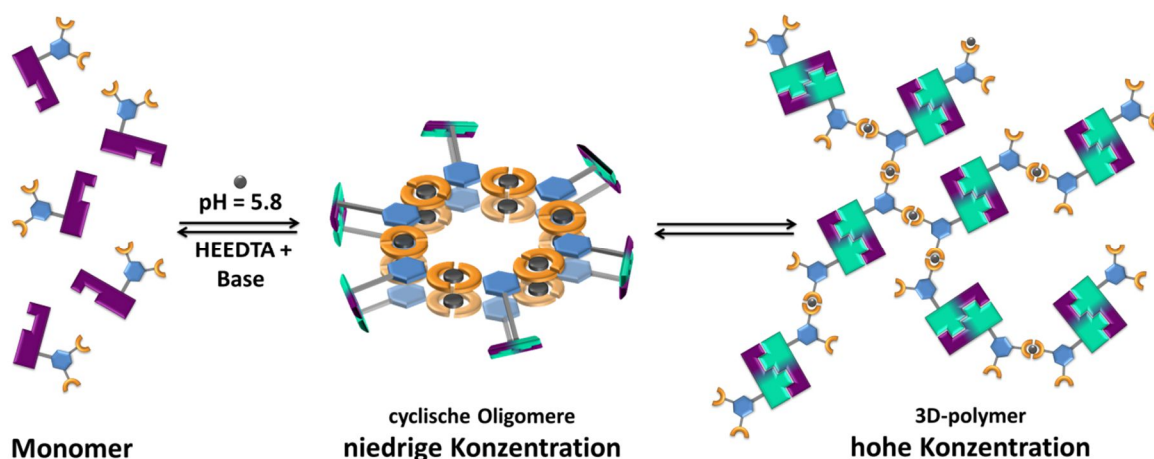


Abb. 4.26 Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Schaltbarkeit des Systems anhand der anionischen Molekülform. (Es ist auch möglich die Schaltung mit der kationischen Form durchzuführen. Hier wird dann Säure verwendet um das positiv geladene Monomer zu erhalten).

Die vorangegangenen Messungen haben gezeigt, dass bei unterschiedlichen Konzentrationen verschiedene Aggregationszustände des Moleküls vorliegen. Daher wurden Viskositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, um weitere Informationen über das Aggregationsverhalten der Verbindung **69** zu erhalten. Hierzu wurden das positiv geladene Monomer, das positiv geladene lineare Polymer und das 3D-Polymer **85** bei ansteigenden Konzentrationen mittels eines Kugelfallviskosimeters gemessen. Obwohl es in Betracht gezogen werden muss, dass eine Konzentrationszunahme des Monomers selbst schon zu einer Erhöhung der Viskosität führen sollte, wird dennoch erwartet, dass die Ausbildung von verzweigten supramolekularen Aggregaten zu einer weitaus höheren Änderung der Viskosität führt. Während die Viskosität des Monomers mit Erhöhung der Konzentration nur langsam steigt, von einer relativen Viskosität von 1.26 bei 20 mM auf eine relative Viskosität von 1.41 bei 40 mM, kann bei dem linearen Polymer ein deutlicher Anstieg der relativen Viskosität beobachtet werden (s. Abb. 4.27). Bei einer Konzentration von 20 mM beträgt die relative Viskosität 1.60, welche dann auf 2.32 bei einer Konzentration von 40 mM ansteigt und schließlich bei 60 mM einen Wert von 5.09 erreicht. Dieses ist damit zu erklären, dass bei dem Monomer nur einzelne kleine Moleküle

vorhanden sind, welche die Fließgeschwindigkeit der Kugel durch die Lösung nicht wirklich beeinflussen. Bei dem linearen Polymer sind jedoch lange Ketten vorhanden, die sich eventuell auch zu kleineren Knäulen anordnen bzw. miteinander wechselwirken können. Somit wird die Lösung viskoser und die Viskosität steigt. Eine noch stärkere Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität lässt sich für das verzweigte 3D-Polymer **85** bei verschiedenen Konzentrationen beobachten. So ist die relative Viskosität bei $c = 20$ mM mit 1.88 nur geringfügig höher als bei dem Monomer. Bei einer Konzentration von 40 mM beträgt die relative Viskosität dann jedoch schon 2.57 und ist damit fast doppelt so hoch wie bei dem Monomer und bei einer Konzentration von 60 mM kann eine Viskosität von 7.53 erhalten werden (s. Abb. 4.27). Zudem liegt die relative Viskosität, bis auf bei 50 mM, über der des linearen Polymers und bei einer Konzentration von 60 mM liegt sie sogar ca. 1.5-fach höher als die relative Viskosität des linearen Polymers. Dieses liegt daran, dass das 3D-Polymer eine stark vernetzte Struktur aufweist und somit die Lösung viel viskoser wird, als z.B. bei dem Monomer, wo nur einzelne kleine Moleküle vorliegen.

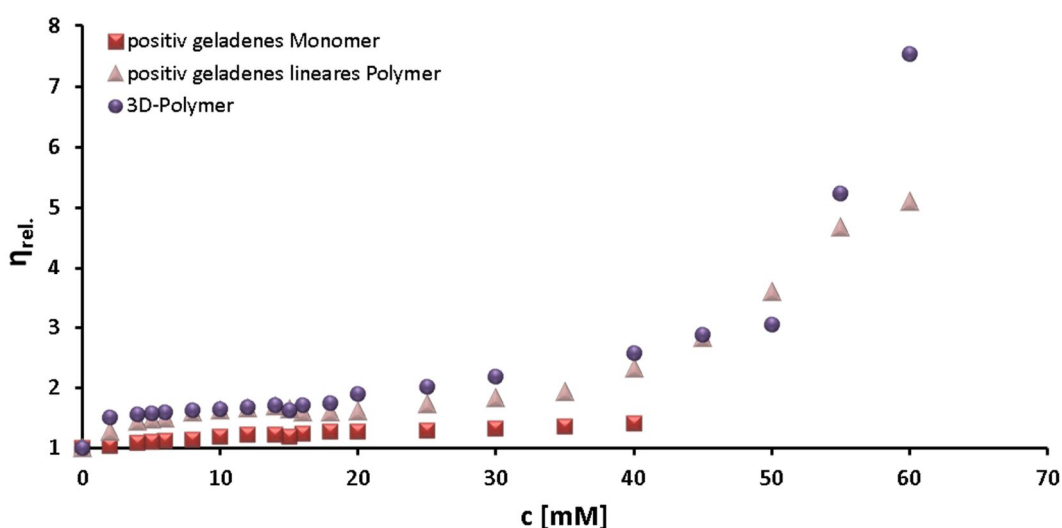


Abb. 4.27 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem positiv geladenen Monomer, dem positiv geladenen linearen Polymer und dem 3D-Polymer in DMSO. (Das Zwitterion konnte nicht vermessen werden da es in Konzentrationen über $c > 1$ mM nicht vernünftig löslich ist).

Die vorliegende Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität des 3D-Polymers erlaubt zudem genauere Aussagen über den vorliegenden supramolekularen Polymerisationsmechanismus. Trägt man die spezifische Viskosität ($\eta_{spez.}$) gegen die Konzentration in einem doppelt logarithmischen Graphen auf,^[143] so kann eine Kurve mit insgesamt drei verschiedenen Steigungen erhalten werden (s. Abb. 4.28). Es können zwei kritische Polymerisations-konzentrationen (engl. critical polymerization concentrations, CPC) bei $c_{1kritisch} \approx 14$ mM und $c_{2kritisch} \approx 50$ mM gefunden werden. Das Vorhandensein eines solchen CPC ist ein Indiz dafür, dass hier ein Ring-Ketten-Mechanismus vorliegt^[144–152] (vgl. **Kapitel 2.2.1**). Zudem sind die intermolekularen Assoziationskonstanten sowohl für die Metall-Ligand-Komplexierung, als auch für die Dimerisierung des Zwitterions groß genug ($K \geq 10^8$ in DMSO),^[153] um das Auftreten einer kritischen Konzentration zuzulassen.^[80,145] Es werden drei Konzentrationsbereiche erhalten, in denen die Viskosität unterschiedlich stark

ansteigt und somit unterschiedliche Steigungen von 0.56, 1.44 und 5.41 der einzelnen Geraden erhalten werden. Vermutlich lassen sich unterhalb von $c_{1\text{kritisch}}$ bis zu einer Konzentration von $\approx 14 \text{ mM}$ vorwiegend die schon erwähnten cyclischen Container-Strukturen finden. Zwischen $c_{1\text{kritisch}}$ und $c_{2\text{kritisch}}$, also zwischen $\approx 14 \text{ mM}$ und $\approx 50 \text{ mM}$, kann ein höherer Anstieg der Viskosität beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass sich größere Aggregate ausbilden. Oberhalb von $c_{2\text{kritisch}}$ über einer Konzentration von $\approx 50 \text{ mM}$ kommt es dann vermutlich zu der Ausbildung von unbegrenzten 3D-netzwerkartigen Polymeren, welches sich in einem sehr starken Anstieg der Viskosität widerspiegelt.

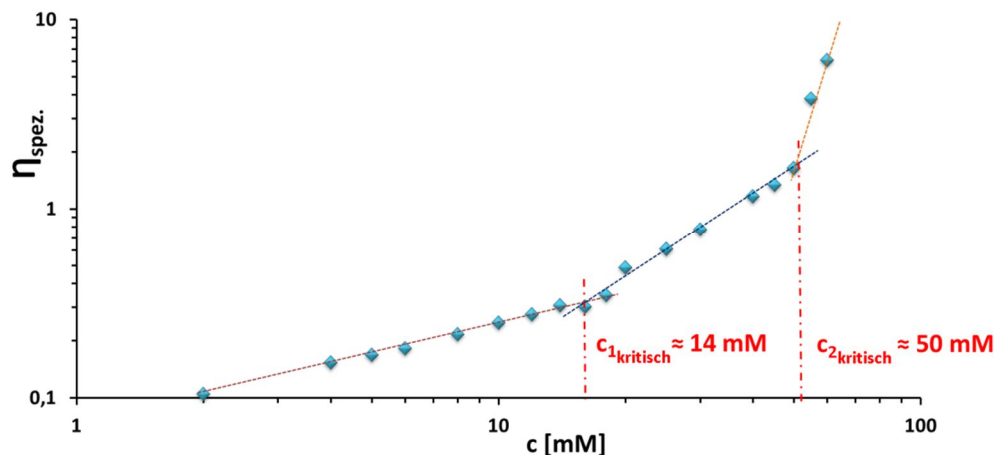


Abb. 4.28 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymeren.

Die Viskositätsmessungen mussten bei einer Konzentration von $c = 60 \text{ mM}$ beendet werden, da oberhalb dieser Konzentration die Viskosität zu hoch war und nicht mehr mit einem Kugelfallviskosimeter gemessen werden konnten. Ab einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ konnte zudem ein Metallogel ausgebildet werden. Dieses wird im nächsten Abschnitt ausführlicher besprochen.

4.1.4 Analyse des gebildeten Metallogels

Bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ bildete das 3D-Polymer ein Metallogel aus. In diesem Abschnitt soll zunächst erläutert werden wie dieses Gel herzustellen ist. Anschließend werden die mechanischen Eigenschaften dieses Gels beschrieben.

Um ein Metallogel herzustellen, wurde zuerst das Zwitterion **69** eingewogen und trockenes DMSO wurde zugegeben, so dass eine Konzentration von $c \approx 150 \text{ mM}$ entstand. Da das Zwitterion alleine in so hohen Konzentrationen nicht löslich ist, konnte nur eine lilafarbene Suspension erhalten werden. Diese wurde auf $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für wenige Minuten erwärmt und dann für eine Stunde ins

Ultraschallbad bei 60 °C gestellt. Anschließend wurde eine frisch angesetzte Eisen(II)chlorid-Lösung (1.1 Äq.) in trockenem DMSO zu der Suspension gegeben, so dass sich die gewünschte Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ausbildet. Die Suspension färbte sich direkt dunkel violett und wurde für wenige Minuten bei 120 °C erwärmt. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich der Feststoff langsam löste. Die Suspension wurde für mehrere Stunden in ein Ultraschallbad bei 60 °C gestellt, bis eine dunkel violette Lösung entstanden war. Diese wurde dann erneut auf 120 °C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, so dass sich das Gel ausbilden konnte.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Gels wurden mittels dynamischer Rheologie untersucht. Die Rheologie ist die Lehre der Deformation und des Fließverhaltens eines zu untersuchenden Stoffes. Bei der Charakterisierung von Gelen interessiert besonders das Fließverhalten unter dem Einfluss eines angelegten Stresses. Dieses Fließverhalten kann durch das sogenannte „Zwei-Platten-Modell“ beschrieben werden. Hierbei befindet sich ein Fluid zwischen einer sich bewegend und einer ruhenden Platte. Schematisch ist dieser Aufbau in Abb. 4.29 gezeigt.

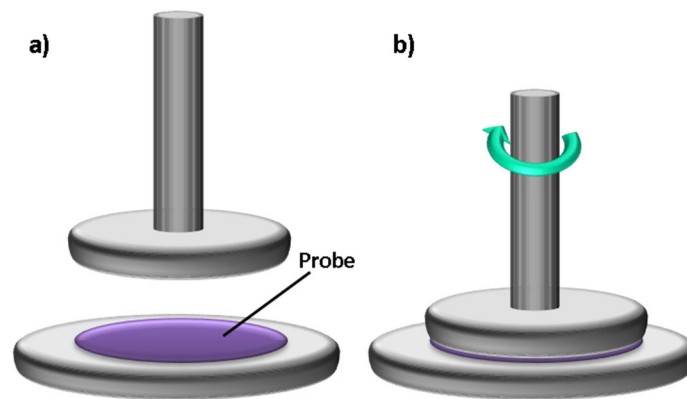


Abb. 4.29 Schematische Darstellung eines Platte-Platte-Rheometers

Die Grenzschicht des Fluids, welches sich an der bewegten Platte befindet, nimmt die Geschwindigkeit der Bewegung an, wohingegen die Geschwindigkeit der Grenzschicht an der ruhenden Platte gleich null ist. Zwischen diesen beiden Extremwerten stellt man sich das Fluid als ein laminares Schichtenmodell vor, indem sich ein Geschwindigkeitsgefälle zwischen den einzelnen Schichten einstellt. Die so erhaltene Geschwindigkeitsänderung über dem Plattenabstand bezeichnet man als Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Sie ist die Ableitung der Geschwindigkeit nach dem Abstand. Die Kraft, die aufgewendet werden muss, um die einzelnen Schichten gegeneinander zu verschieben, wird als Schubspannung σ bezeichnet. Die Schergeschwindigkeit und die Schubspannung sind einander direkt proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor die Viskosität η ist. So kann die Viskosität von Gelen ganz einfach bestimmt werden.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Gl. 4.12 Beziehung der Viskosität, der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit.

Viele supramolekulare Gele sind viskoelastisch (vgl. **Kapitel 2.4**). Bei der Charakterisierung von viskoelastischen Materialien werden meistens zwei Größen gemessen: das Speichermodul und das Verlustmodul. Das elastische Speichermodul G' , auch storage Modulus genannt, ist ein Modul zur Charakterisierung der elastischen Verformungsanteile. Das elastische Verlustmodul G'' , auch loss modulus genannt, ist ein Modul zur Beschreibung der viskosen Verformung. Diese beiden Parameter haben die Einheit Pascal und werden entweder mit einem angelegten Stress gemessen oder mit einem definierten Frequenzbereich. Es gibt zwei übliche Rheologie-Experimente, um das Gelverhalten zu untersuchen, die Belastungsabtastung (engl. strain sweep) und der Frequenz-Sweep (für genauere Angaben s. **Kapitel 2.4**).

Es wurde ein Frequenz-Sweep-Experiment mit dem Metallogel bei einem festgelegten Stress von 0.1 % durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.30 a dargestellt.

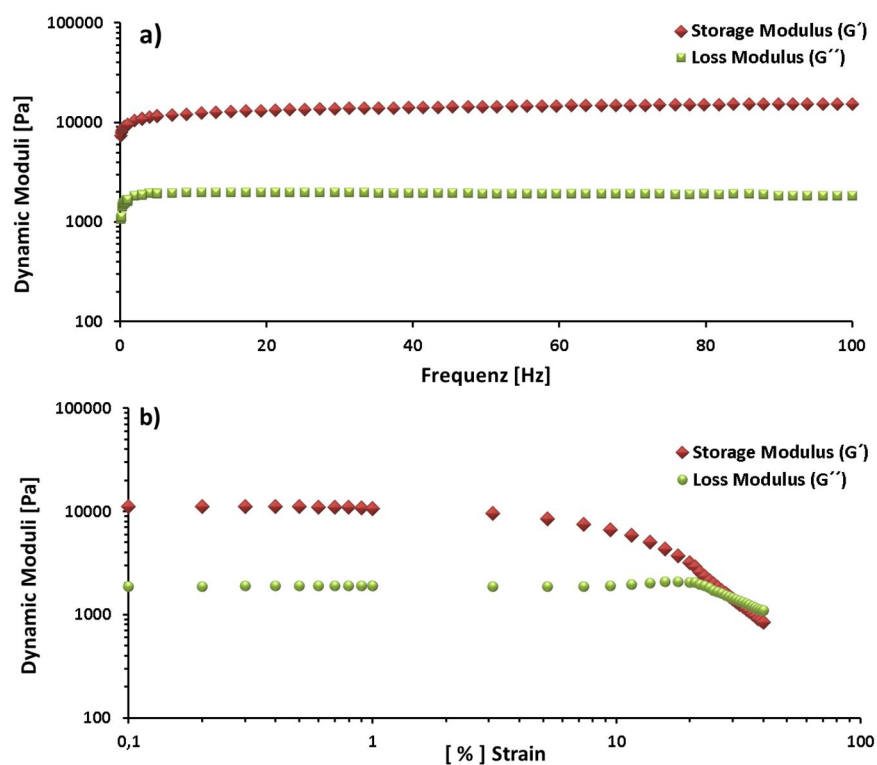


Abb. 4.30 Dynamische Rheologie des 135 mM Gels des 3D-Polymers in DMSO. a) Frequenz sweep bei 0.1 % konstantem Strain. b) Strain sweep bei einer konstanten Frequenz von 5 Hz.

Es konnte beobachtet werden, dass G' (≈ 10000 Pa) über den gemessenen Frequenzbereich von 0- 100 Hz deutlich höher ist als G'' (≈ 1000 Pa). Dieses ist ein typisches Verhalten von Gelen.^[154] Um zu ermitteln, ob es sich bei dem Gel um ein stabiles Gel handelt oder eher nicht, bestimmt man das Verhältnis von G' zu G'' . Dieses Verhältnis ist charakteristisch für die Stabilität von Gelen. Bei dem durchgeführten Experiment konnte ein Verhältnis von 6-7 ermittelt werden, was darauf hin deutet, dass es sich hier um ein stabiles Gel handelt. Im Vergleich zu anderen Metallogelen ist festzustellen, dass dieses Gel in Bezug auf seine mechanischen Eigenschaften ziemlich gut mit anderen in der Literatur berichteten Metallogelen korreliert.^[10,135,155,156]

Des Weiteren wurde das Gel daraufhin untersucht wie es sich verhält, wenn man den Stress langsam erhöht. Hierzu wurde ein Strain-Sweep bei einer konstanten Frequenz von 5 Hz durchgeführt (s. Abb.4.30 b). Die erhaltenen Messwerte zeigen, dass sich das Metallogel bis zu einer Belastung von 9 % kaum ändert. Die Kurven von G' und G'' weisen bis zu dieser Belastung ein Plateau auf. Ab einer Belastung von 9 % kann jedoch ein starker Abfall von G' und G'' beobachtet werden. Dieses ist damit zu erklären, dass ab diesem Punkt der Belastung die Gelstruktur zusammenbricht und sich das Gel nun eher wie eine Flüssigkeit verhält.

Die makroskopischen Eigenschaften des Gels erlauben es, dieses zerstörungsfrei mit einem Spatel aufzunehmen und umzufüllen (vgl. Abb. 4.31). Um weitere Hinweise auf das makroskopische Verhalten des Metallogels zu erlangen, sollte geprüft werden ob das Gel eher einer Scherverdünnung (engl. shear thinning) oder einer Scherverdickung (engl. shear thickening) unterliegt. Hierzu wurde ein einfacher Test durchgeführt, welcher auch schon in der Literatur diskutiert wurde.^[157] Das feste Gel wurde mit Hilfe eines Spatels in eine Spritze überführt und durch das Aufwenden von etwas Kraft durch eine aufgesetzte Kanüle gepresst. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich das Gel durch den ausgeübten Druck verflüssigte (s. Abb. 4.31 unten Mitte). Allerdings erlangte es sein Gelform direkt zurück, nachdem es die Kanüle der Spritze verließ (s. Abb. 4.31). Dieses bestätigt, dass das Metallogel ein scherverdünnendes Verhalten zeigt.

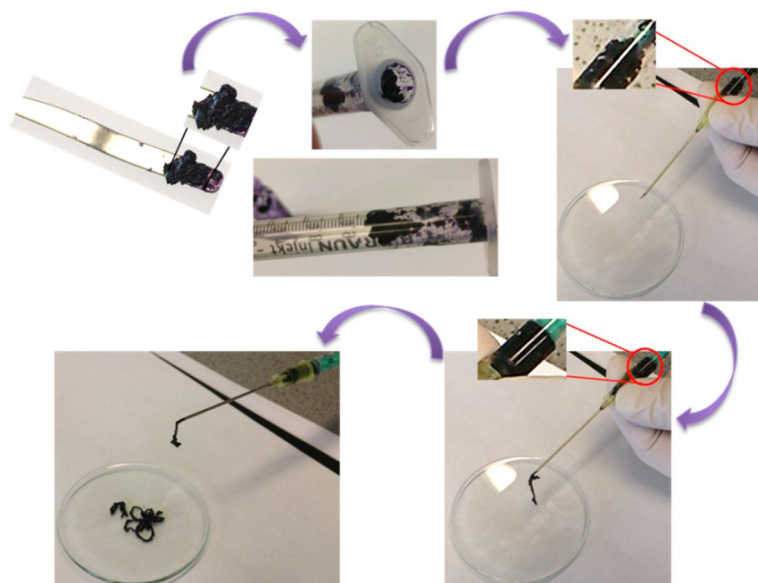


Abb. 4.31 Das feste Gel wird mit Hilfe eines Spatels in eine Spritze überführt. Durch das aufwenden von Druck wird dieses verflüssigt (unten rechts) und formt sich nach dem durchtritt durch die Kanüle zum Gel zurück.

Ein weiterer sehr interessanter Punkt ist, dass das Gel sehr stabil ist. So kann das Gel mehrere Tage oder auch Wochen in einer bestimmten Form bleiben ohne sich zu verändern. In Abb. 4.32 ist dieser Zustand zusammengefasst. So wurde das Metallogel direkt nach der Injektion durch die Spritze fotografiert (s. Abb. 4.32 a) und es zeigte sich eine feine Linie des Metallogels auf einem Uhrglas. Dieses wurde nach einer Stunde erneut fotografiert (s. Abb. 4.32 b) und es konnte

keine Änderung erkannt werden. Auch das stehen lassen der Probe über einen Tag konnte nur eine geringe Änderung, durch das langsame verdunsten des Lösungsmittels, hervorrufen (s. Abb. 4.32 c). Dieses zeigt, dass das Gel seine Form behält und sehr stabil zu sein scheint.

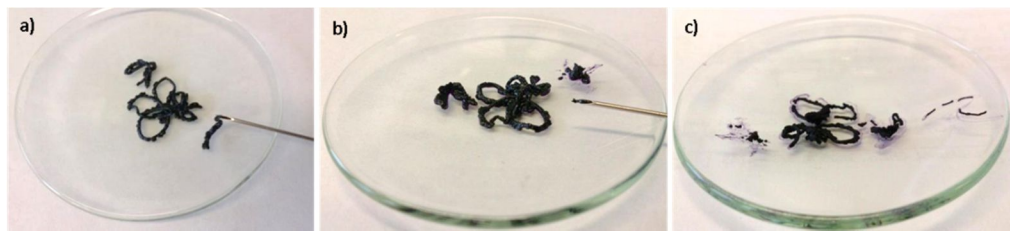


Abb. 4.32 a) Gel direkt nach der Injektion durch eine Kanüle, b) nach einer Stunde und c) nach einem Tag.

Aufgrund der orthogonalen Wechselwirkungen, welche verwendet wurden um das 3D-Polymer auszubilden, ist die Schaltbarkeit des Gels von besonderem Interesse. In **Kapitel 4.1.3** konnte schon gezeigt werden, dass das System durch die Änderung des pH-Wertes, die Zugabe eines Metallchelators und die Änderung der Temperatur beeinflusst werden kann. Hier soll nun geprüft werden, ob sich auch das Gel durch diese Stimuli beeinflussen lässt. Zunächst wurde bei diesem Gel getestet ob es sich durch Wärme verflüssigt. Hierzu wurde das Gel auf 150 °C erwärmt und es konnte eine Verflüssigung festgestellt werden (s. Abb. 4.33).

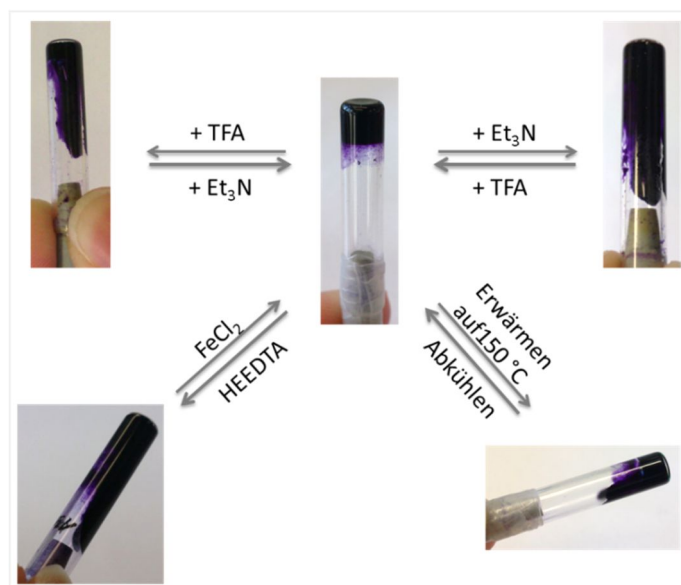


Abb. 4.33 Reversible Schaltbarkeit des Gels in DMSO durch Erwärmen/Abkühlen, die Zugabe von Säure oder Base und die Zugabe eines Metallchelators (HEEDTA) ($c = 135 \text{ mM}$).

Nachdem die Flüssigkeit langsam abgekühlt war konnte die Gelstruktur zurück gewonnen werden. Es war jedoch nicht möglich das Gel unterhalb einer Temperatur von 150 °C zu verflüssigen. Es ist literaturbekannt dass supramolekulare Gele mittels Wärme verflüssigt werden können.^[13,132,133] Des Weiteren sollte getestet werden ob es möglich ist das Gel zu verflüssigen, in dem die Metall-Interaktion beeinflusst wird. Hierzu wurde zu dem Gel HEEDTA zugegeben, was dazu führte, dass

das Gel zerstört wurde. Durch die Zugabe eines Überschusses an Eisen(II)chlorid konnte das Gel jedoch wieder zurück gewonnen werden. Abschließend sollte der Einfluss des pH-Wertes auf die Gelbildung untersucht werden. Durch die Erhöhung bzw. Erniedrigung des pH-Wertes wird das zwitterionische Bindungsmotiv ausgeschaltet und es liegt ein positiv bzw. negativ geladenes Molekül vor. Auch hier konnte eine Verflüssigung des Gels beobachtet werden. Nach der Einstellung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 5.8$ konnte das Gel zurück gewonnen werden. Dieser Effekt konnte schon bei weiteren Gelen, welche über das Guanidinpyrrolsystem verfügen, beobachtet werden.^[129,131]

Es konnte somit gezeigt werden, dass das Gel insgesamt über drei verschiedene Einflüsse (pH-Wert, Temperatur und einen Metallchelator) reversibel schaltbar ist.

4.1.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es möglich ist, ein kleines Monomer **69** mit zwei orthogonalen Bindungsstellen zu synthetisieren. Zudem ist es möglich ein 3D-Polymer aus diesem kleinen Monomer darzustellen, in dem sowohl das Zwitterion über den richtigen pH-Wert ($\text{pH} = 5-7$) eingestellt ist und zum anderen ein Metall, wie Fe^{2+} , anwesend ist. Der genaue Aggregationszustand des Systems kann durch externe Stimuli sehr genau eingestellt werden, so dass entweder Monomere, Dimere, cyclische Container, lineare Polymere oder 3D-netzwerkartige Polymere, vorliegen. Dieses ist in Abb. 4.34 schematisch zusammengefasst.

Nachdem die Schutzgruppen des Moleküls **A** entfernt wurden, kann ein kleines positiv oder negativ geladenes Monomer (**D** oder **F**) erhalten werden, je nachdem ob es in Säure oder Base gelöst ist. Das Monomer **D** bzw. **F** kann je nach vorhandenem Stimulus zu dem Dimer **B** werden, wenn der pH-Wert auf $\text{pH} = 5-7$ eingestellt ist, oder zu dem linearen Polymer **E** oder **G**, wenn dem System Metallionen zugeführt werden. Wenn beide Stimuli vorhanden sind, der richtige pH-Wert wie auch die Anwesenheit von Metallionen, können bei niedrigen Konzentrationen kleine cyclische Container-Strukturen **H** erhalten werden. Bei hohen Konzentrationen bilden sich dann jedoch große 3D-netzwerkartige Polymere **C** aus. All diese Prozesse sind reversibel und erlauben somit eine wiederholte Schaltbarkeit des Systems zwischen den verschiedenen beschriebenen Zuständen.

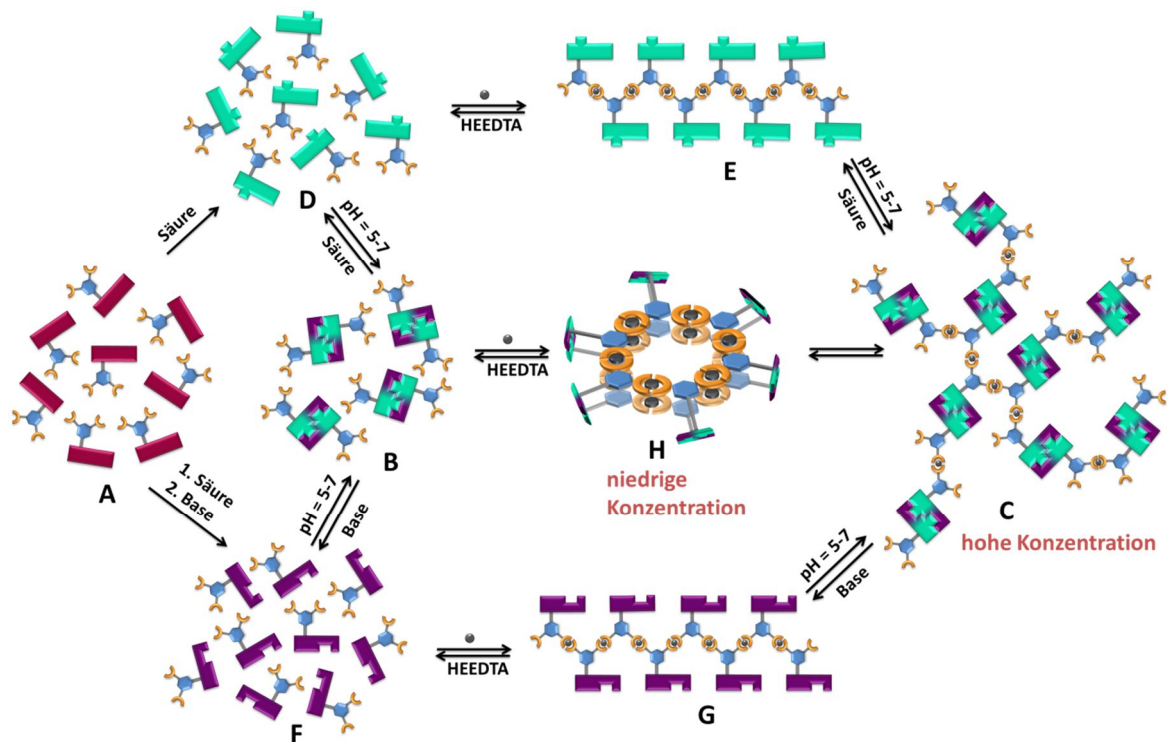


Abb. 4.34 Schematische Darstellung des Self-Assembly von Monomer **69** basierend auf der Anwesenheit von Metall-Ligand-Bindungen und Ionenpaar-Wechselwirkungen.

Bei sehr hohen Konzentrationen ($c > 120 \text{ mM}$) bildet sich ein sehr stabil Gel ($G' \approx 1000000 \text{ Pa}$) aus. Es zeigt ein scherverdünnendes Verhalten und kann durch mehrere Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder der Zugabe eines Metallchelators, reversibel geschaltet werden.

4.2 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG DER STARREN ZIELVERBINDUNG 70

In diesem Kapitel soll das Zielmolekül **70** näher beschrieben und diskutiert werden. Zunächst soll die Synthese der Zielverbindung **70** genau beschrieben werden. Im Anschluss wird das Aggregationsverhalten des Systems mittels physikalisch-chemischer Methoden untersucht und beschrieben. Da dieses Molekül als Vergleichssystem zu der Verbindung **69** (vgl. **Kapitel 4.1**) dienen soll, wird danach ein Vergleich zwischen diesen Systemen diskutiert. Das Molekül **70** soll als Vergleichssystem dienen, da es auch aus einem *Bisterpyridin*-Baustein und dem Triester **59** aufgebaut ist (vgl. Abb. 4.35). Beide Systeme weisen nur geringe Unterschiede in ihrer Struktur auf. So verfügt das Zielmolekül **69** über einen Cysteaminlinker, welcher über eine Amidkupplung mit dem Pyrrolteil verbunden wurde. Im Gegensatz dazu wurde die Zielverbindung **70** über eine Etherbindung mit Hilfe eines kürzeren Hydroxymethyl-Linkers aufgebaut. Es ist zu erwarten, dass sich dieses System nicht stark von den Eigenschaften des Systems **69** unterscheidet. So sollte auch dieses System ein 3D-Metallopolymer ausbilden können und durch verschiedene externe Stimuli schaltbar sein. Zudem wird auch bei dieser Verbindung erwartet, dass das Metallopolymer bei hohen Konzentrationen ein Gel ausbilden kann. Ob diese Erwartungen zutreffen oder ob sich das Verhalten des Systems durch die kleinen Unterschiede in der Struktur womöglich stark ändert soll im Folgenden diskutiert werden.

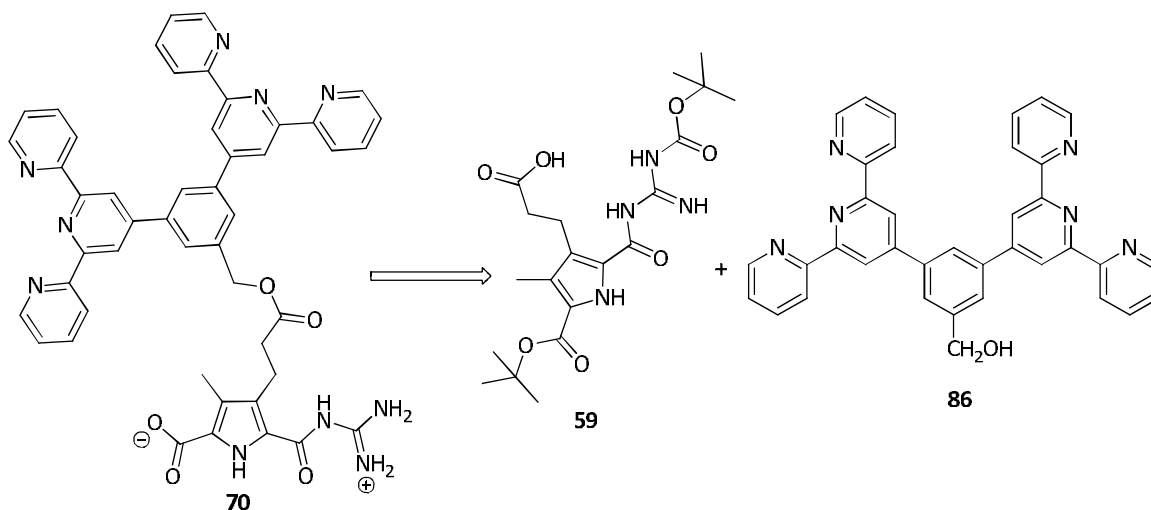


Abb. 4.35 Retrosynthese der Zielverbindung **70**.

4.2.1 Synthese der Zielverbindung 70

Um die Zielverbindung **70** herzustellen werden wie in Abb. 4.35 gezeigt zwei Bausteine benötigt: Zum einen der Triester **59** und zum anderen der *Bisterpyridin*baustein **86**. Zuerst wird die Synthese des *Bisterpyridins* gezeigt und im Anschluss die Verknüpfung der beiden Bausteine zu dem gewünschten Zielmolekül **70**. Die Synthese des Triesters **59** wurde schon in **Kapitel 4.1.1** diskutiert, daher wird an dieser Stelle nicht weiter auf die Synthese eingegangen.

Die *Bisterpyridin*verbindung **86** lässt sich über eine zweistufige Syntheseroute erhalten. Hierzu wird in einer ersten Reaktion aus 1,3,5-Tri(chlorocarbonyl)benzen **88** und Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid **87** das 1,3-Diformyl-5-hydroxymethylbenzen **89** dargestellt. In einer weiteren Reaktion wird dieser Baustein mit 2-Acetylpyridin **82** in einer Kondensationsreaktion in Anwesenheit von Ammoniumacetat zu dem *Bisterpyridin* **86** umgesetzt.

Um den literaturbekannten^[140] Baustein **86** zu synthetisieren, wurden als Erstes 4 Äquivalente Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid **87** in getrocknetem THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 1,3,5-Tri(chlorocarbonyl)benzen **88** in trockenem THF langsam zugetropft, sodass die Temperatur nicht über -78 °C anstieg. Die erhaltene Suspension wurde 6 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung konnte die Verbindung **89** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 48 % erhalten werden, was deutlich über der Literatúrausbeute von 33 % liegt.

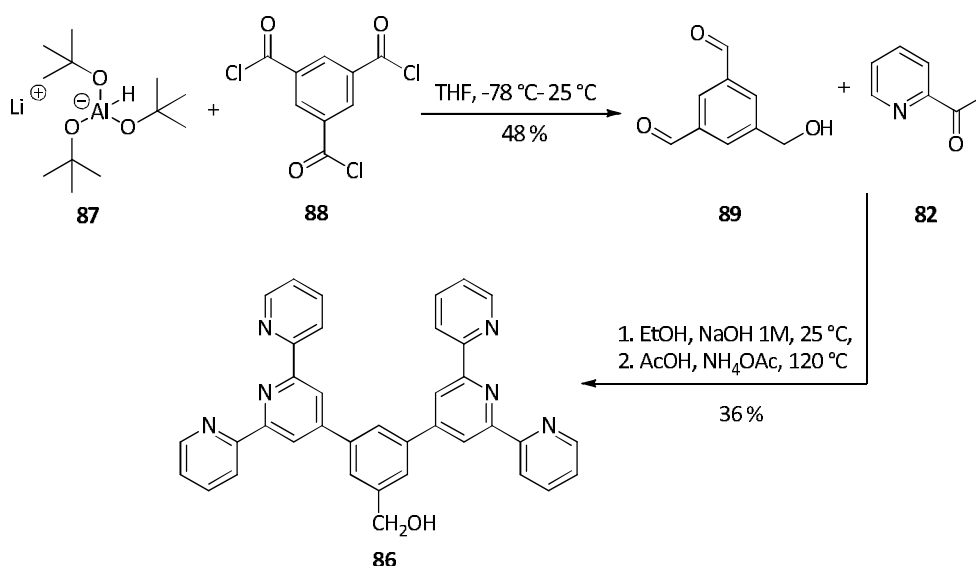


Abb. 4.36 Die Darstellung des *Bisterpyridins* **86**.

Der Dialdehyd **89** wurde in einer weiteren Reaktion mit 2-Acetylpyridin nach einer literaturbekannten Vorschrift^[140] zu dem *Bisterpyridin* **86** umgesetzt, allerdings wurde die Vorschrift in einigen Punkten modifiziert umso eine höhere Ausbeute zu erzielen.

Der Dialdehyd **89** wurde in Ethanol suspendiert und es wurden 6.3 Äquivalente, anstelle der in der Literatur verwendeten 4.4 Äquivalente, des 2-Acetylpyridins **82** zugegeben. Nach 10 Minuten (Literatur: 2 Minuten) wurde eine Natriumhydroxid-Lösung beigemischt. Die so erhaltene dunkelrote Lösung wurde 20 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl lyophilisiert, so dass ein ziegelroter Feststoff entstand. Dieser wurde in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach der Entfernung des Dichlormethans wurde der erhaltene Feststoff mit Eisessig und Ammoniumacetat weiter umgesetzt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnte das Bisterpyridin **86** als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 36 % erhalten werden, was über der Literatúrausbeute von 23 % liegt.

Über eine Veresterung sollen das Bisterpyridin **86** und der Triester **59** in einem dritten Reaktionsschritt miteinander verbunden werden. Ein allgemeines Syntheschema ist in Abb. 4.37 gezeigt.

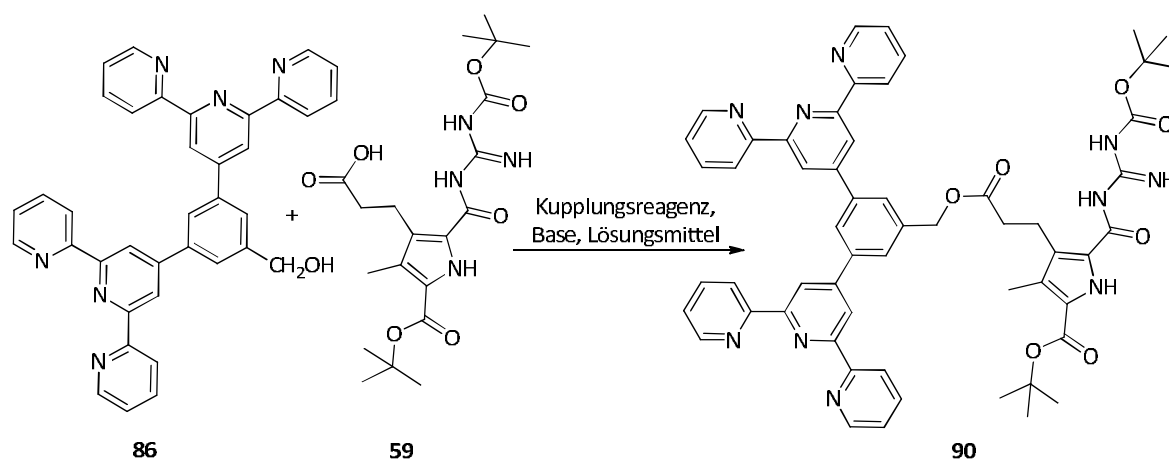


Abb. 4.37 Die allgemeine Darstellung des Esters **90**.

Zur Entwicklung von optimalen Reaktionsbedingungen für diese Reaktion, wurde zum einen versucht das Molekül **90** über eine MITSUNOBU-Reaktion darzustellen und zum anderen mittels einer STEGLICH-Veresterung mit verschiedenen Kupplungsreagenzien. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2 Reaktionsbedingungen für die Darstellung des Esters **90**.

Reaktionstyp	Reaktionsbedingungen	Ausbeute an Produkt
MITSUNOBU-Reaktion	Triphenylphosphin, DIAD, THF	0 %, nur die Edukte 86 und 59
STEGlich-Veresterung	EDC, DMAP, DCM	13 % Rohausbeute
STEGlich-Veresterung	DIC, DMAP, DCM	20 %
STEGlich-Veresterung	HATU, NMM, DMF	2 %
STEGlich-Veresterung	DCC, DMAP, DCM	73 %

Es wurde versucht, den Ester **90** über eine MITSUNOBU-Reaktion zu erhalten. Hierzu wurden die in der Literatur angegebenen Standardbedingungen für diese Reaktion verwendet.^[158,159] Der getrocknete Triester **59** und getrocknetes Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) wurden in trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren Kolben wurde das getrocknete *Bisterpyridin* **86** mit getrocknetem Triphenylphosphin in trockenem THF gelöst. Diese Lösung wurde dann tropfenweise unter Argonatmosphäre zu der Triester-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach vollständiger Zugabe langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde eine DC-Kontrolle angefertigt, welche zeigte, dass sich noch die Edukte **86** und **59**, sowie eine weitere Substanz in der Lösung befanden. Es wurden jeweils weitere 1.5 Äquivalente des DIADs und des Triphenylphosphins zu der Lösung gegeben und 14 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die daraufhin angefertigte DC zeigte jedoch kaum einen Unterschied zu der ersten angefertigten DC. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch gereinigt. Hierbei konnten dann ca. 70 % des Triesters **59** zurückgewonnen werden, sowie eine Fraktion in der sich eine Mischung aus dem *Bisterpyridin* **86** und Triphenylphosphinoxid befand. Da Triphenylphosphinoxid entstanden ist und ca. 30 % des Triesters nicht zurück gewonnen werden konnte, scheint es so als ob die Reaktion in sehr geringer Ausbeute eventuell doch geklappt hat, das Produkt jedoch nicht isoliert werden konnte. Eventuell hat es auch weiter reagiert oder sich zersetzt. Anscheinend waren dies nicht die passenden Reaktionsbedingungen um das Produkt **90** zu erhalten. Es wurden allerdings auch keine weiteren Bedingungen für eine MITSUNOBU-Reaktion getestet. Es wurde stattdessen versucht das Molekül **90** mittels der STEGLICH-Veresterung darzustellen.

In der ersten Variante der STEGLICH-Veresterung wurde jeweils ein Äquivalent des Triesters **59** und des *Bisterpyridins* **86** zusammen mit 1.3 Äquivalenten 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid (EDC) und 1.3 Äquivalenten 4-(Diethylamino)-pyridin (DMAP) in Dichlormethan umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung des erhaltenen Feststoffes konnte ein gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 13 % erhalten werden, welcher jedoch noch mit dem Harnstoffderivat des EDC verunreinigt war. Diese Verunreinigungen konnten auch durch eine weitere säulenchromatographische Reinigung, eine weitere Extraktion und eine Umkristallisation nicht entfernt werden.

Aus diesem Grund wurde für einen erneuten Ansatz dieses Mal das *N,N*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) verwendet. Bei dieser Reaktion wurden die Edukte **86** und **59**, sowie DIC und DMAP jeweils zu einem Äquivalent in Dichlormethan miteinander umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde ein ¹H-NMR des erhaltenen Feststoffes aufgenommen. Dieses zeigte, dass der erhaltene Feststoff noch mit dem Harnstoffderivat des DICs verunreinigt war. Aus diesem Grund wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt und das gewünschte Produkt **90** konnte mit einer Ausbeute von 20 % erhalten werden. Da diese Ausbeute jedoch nicht zufriedenstellend war, wurde eine dritte Variante der STEGLICH-Veresterung vorgenommen.

Hierzu wurde aus einem Äquivalent des Triesters **59**, 1.2 Äquivalenten des Kupplungsreagenzes HATU und *N*-Methylmorpholin (NMM) in DMF der Aktivester gebildet. Zu diesem wurde das *Bisterpyridin* **86** gegeben und die bräunliche Lösung drei Tage bei Raumtemperatur gerührt bis die

angefertigten DC-Kontrollen keine Änderung mehr anzeigten. Nach der Aufarbeitung wurde der Feststoff zuerst umkristallisiert und anschließend mittels einer Säulenchromatographie gereinigt. So konnte lediglich 2 % des gewünschten Produktes **90** erhalten werden.

In einer vierten Variante der STEGLICH-Veresterung wurden der Triester **59** und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Dichlormethan gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der so entstandenen Suspension wurde DMAP zugegeben und es wurde erneut eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor das *Bis*terpyridin **86** zugegeben wurde. Die so entstandene braune Lösung wurde sechs Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung zeigte ein aufgenommenes ^1H -NMR, dass sich noch Verunreinigungen des Harnstoffderivates in dem Feststoff befanden, genauso wie das gewünschte Produkt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff säulenchromatographisch gereinigt. Der Ester **90** konnte so mit einer Ausbeute von 73 % erhalten werden. Ein schematischer Überblick dieser Reaktion ist in Abbildung 4.38 gezeigt.

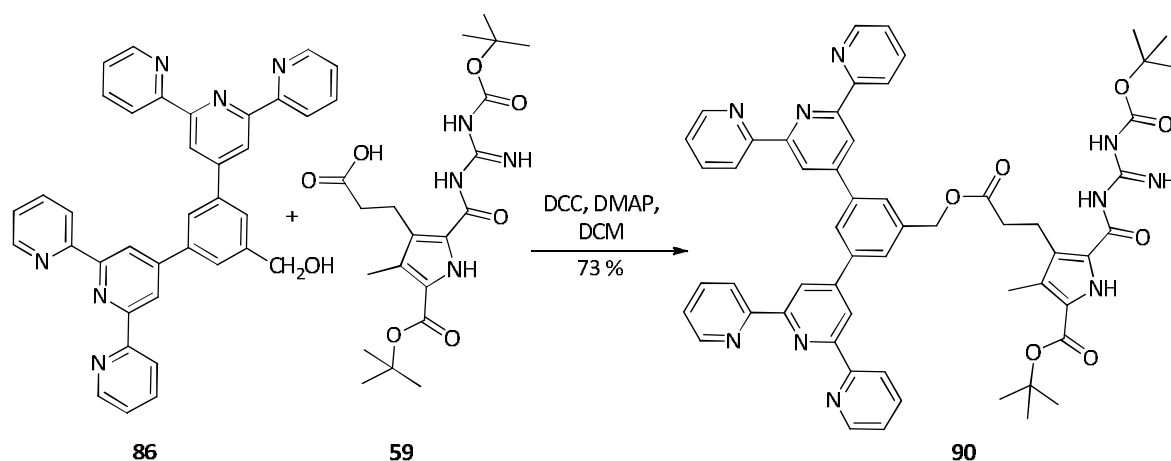


Abb. 4.38 Die Darstellung des Esters **90**.

Um aus dem Ester **90** die Zielverbindung **70** darzustellen, müssen zunächst die vorhandenen Schutzgruppen entfernt werden und der pH-Wert auf pH = 5-7 eingestellt werden um das Zwitterion zu generieren. Ein schematischer Überblick dieser Reaktion ist in Abb. 4.39 gezeigt. Zuerst wurde der Ester **90** in einem Gemisch aus Dichlormethan und TFA (1:1) gelöst und die orange Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das zurückgebliebene braune Öl mit einer 5%igen HCl aufgenommen und lyophilisiert. Der so erhaltene braune Feststoff wurde dann in Methanol/TFA (15 mL + 1 %) aufgenommen, mit Wasser versetzt und der pH-Wert auf pH = 5.88 mittels einer Natriumhydroxid-Lösung (1 M) eingestellt. Der dabei entstandene beige Feststoff konnte über einen Nylonfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Die Reinheit dieser Verbindung lag laut HPLC nur bei 50 % (vgl. Anhang Abb. 8.2), weshalb der Feststoff über eine MPLC gereinigt wurde (RP 18, 25 % MeOH + 0.05 % TFA/75 % H₂O + 0.05 % TFA → 100 % MeOH + 0.05 % TFA).

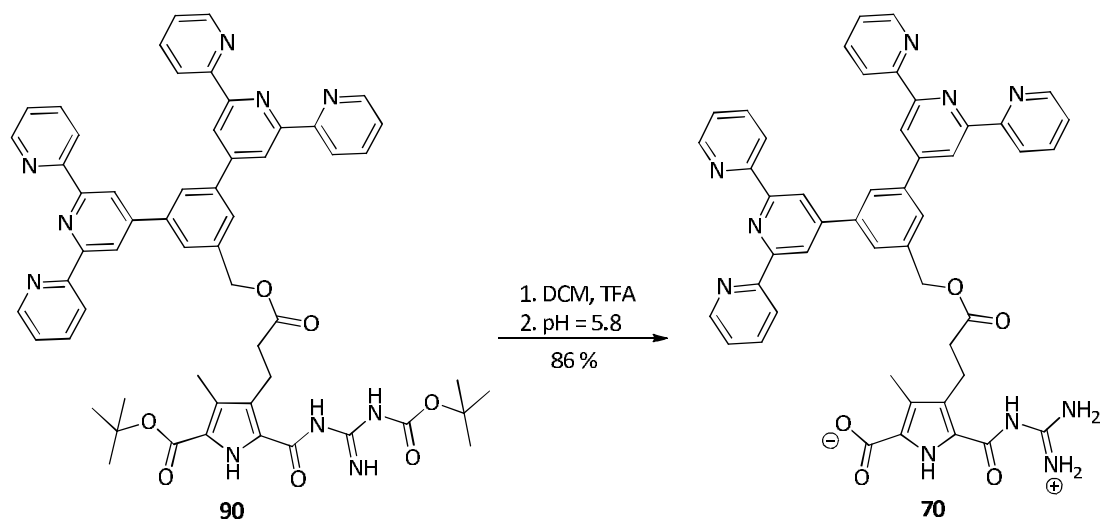


Abb. 4.39 Die Darstellung der Zielverbindung **70**.

Der so erhaltene braune Feststoff wurde erneut in Methanol/TFA (20 mL/1 %) gelöst, Wasser zugegeben und der pH-Wert auf pH = 5.9 eingestellt. Nachdem der entstandene Niederschlag abfiltriert und getrocknet wurde, konnte das Zwitterion **70** als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 86 % und einer HPLC-Reinheit von 86 % erhalten werden (s. Anhang Abb. 8.3). Das Zwitterion wurde mittels ^1H -NMR (s. Abb. 4.41), ^{13}C -NMR und MALDI charakterisiert.

4.2.2 Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers

Das Monomer **70** soll ebenfalls zur Ausbildung der entsprechenden supramolekularen Polymere verwendet werden. Damit aus der Verbindung **70** das gewünschte 3D-Polymer **91** entstehen kann, ist neben der Einstellung des richtigen pH-Wertes auch die Zugabe einer stöchiometrischen Menge Eisen(II)chlorid nötig. Somit lässt sich ein Polymer aus der Verbindung **70** wie folgt darstellen:

Das Zwitterion **70** wurde in trockenem DMSO gelöst, so dass eine klare gelbe Lösung entstand. Eine Lösung von Eisen(II)chlorid in DMSO wurde sofort zu der Zwitterion-Lösung gegeben und es konnte ein direkter Farbwechsel von gelb zu dunkel violett beobachtet werden. Nachdem die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das DMSO unter vermindertem Druck entfernt und das Metallpolymer **91** konnte als dunkel violett metallisch schimmernder Feststoff (s. Abb. 4.40 c) mit einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.

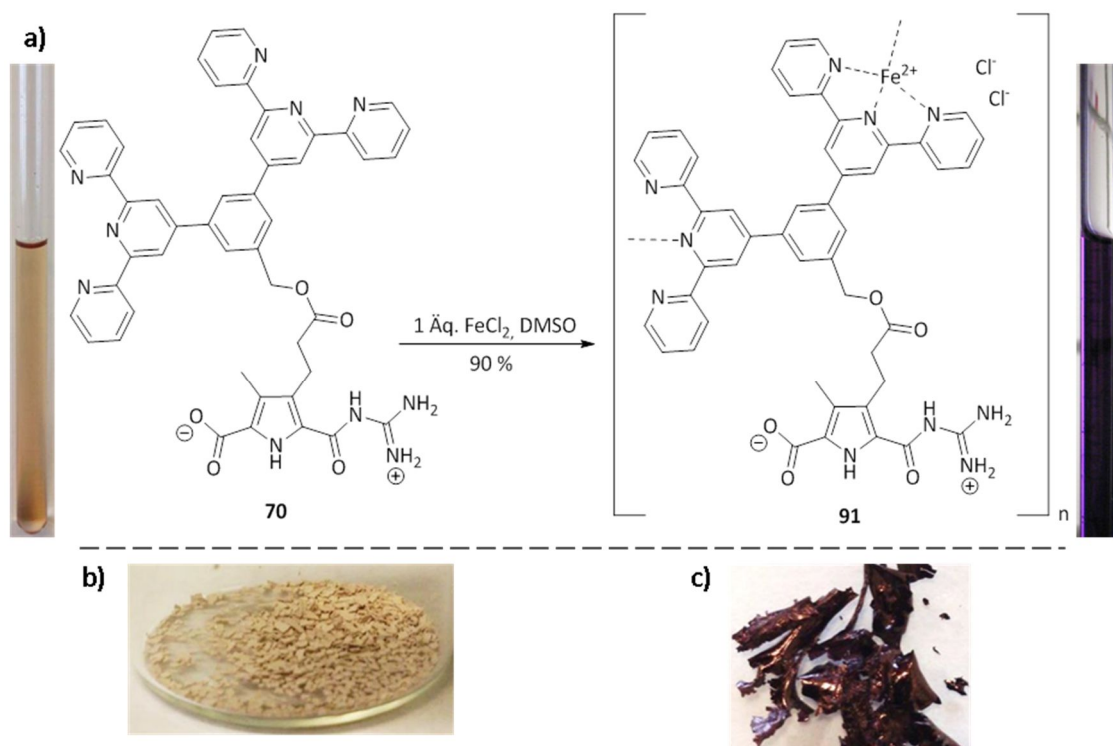


Abb. 4.40 a) Bildung des Metallopolymeren **91** (Mitte), Photographie einer Lösung des Zwitterions **70** in DMSO (links) und des Metallopolymeren **91** in DMSO (rechts); b) Photographie des Zwitterions **70** und c) des Metallopolymeren **91** als Feststoffe.

Zur Charakterisierung dieses Metallopolymeren **91** wurde ein ^1H -NMR aufgenommen (s. Abb. 4.41), welches mit dem Zwitterion **70** verglichen wurde. Die Spektren wurden in $\text{DMSO}-d_6$ aufgenommen und es konnten, wie auch schon bei dem System **85** (Kapitel 4.1.2), signifikante Signalverschiebungen der Terpyridinprotonen bei dem Metallopolymer beobachtet werden. So konnte auch bei diesem System eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen 6',6'' erhalten werden (s. Abb. 4.41 in rot dargestellt). Die dabei aufgetretene Verschiebung liegt bei beiden Systemen in der gleichen Größenordnung. Zudem konnte bei diesem System ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der 3,3''-Protonen beobachtet werden (s. Abb. 4.41 in pink dargestellt). Auch diese Verschiebungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Verschiebungen der Protonen bei dem Polymer **85**. Alle anderen Signale weisen kaum Verschiebungen auf, was auch bei dem System **85** der Fall war. Auch hier konnte eine allgemeine Signalverbreiterung bei der Komplexverbindung beobachtet werden. Dieses ist sehr charakteristisch für einen Eisen-Terpyridin-Komplex und wurde schon ausführlich in Kapitel 4.1.2 erläutert. Im Gegensatz zu den Verschiebungen der Terpyridinprotonen, konnte auch bei diesem System bei der Pyrroleinheit keine Verschiebung der Protonen beobachtet werden. Auch war keine Verschiebung der NH-Signale der Guanidiniumgruppe zu sehen. Dieses weist darauf hin, dass die Komplexierung der Terpyridine durch das Eisen keine Beeinflussung auf die Koordination der Zwitterionen hat.

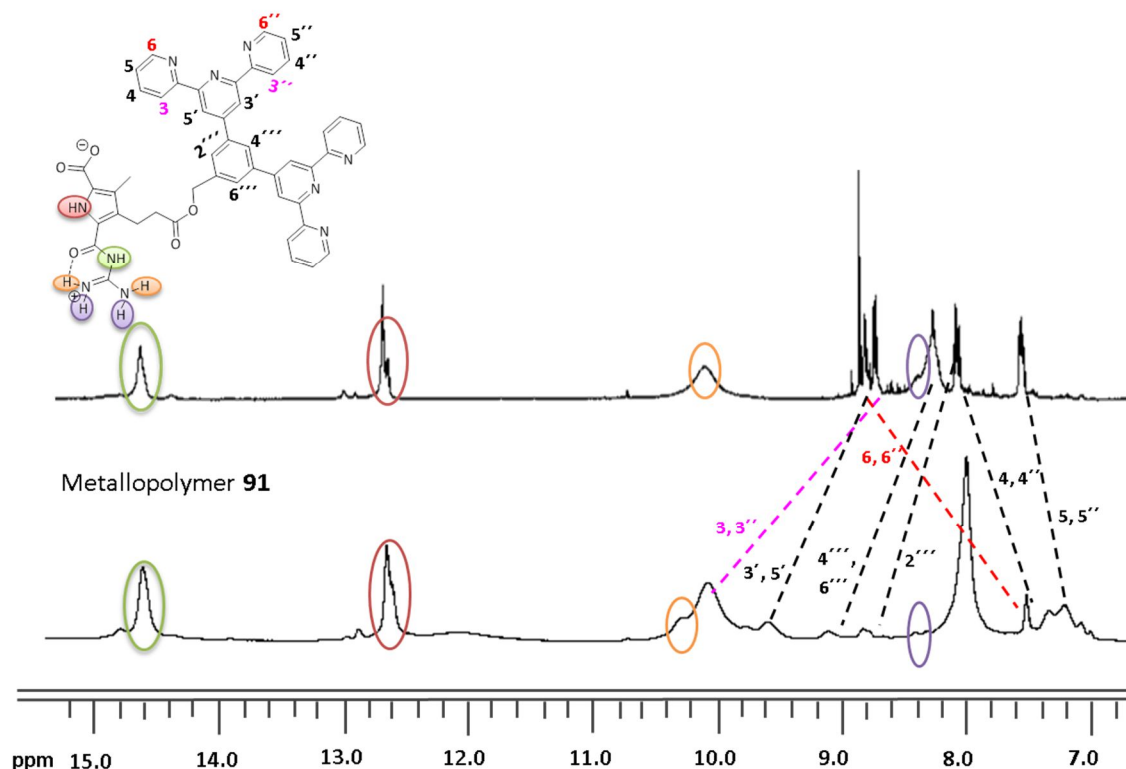


Abb. 4.41 Vergleich der Signalverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum des Zwitterions **70** im Vergleich zu dem Metallopolymer **91** (DMSO-d₆, 300 MHz, c = 15 mM).

Es konnte somit, wie vermutet, auch bei diesem System ein supramolekulares Metallopolymer hergestellt werden. Um nun herauszufinden, ob dieses Polymer, genau wie das Vergleichspolymer **85**, auch über eine 3D-netzwerkartige Struktur verfügt, wurden AFM-Aufnahmen des Systems **91** durchgeführt. Hierzu wurde eine 1 mM-Lösung des supramolekularen Metallopolymer **91** in DMSO durch ein 4-minütiges spin-coating bei 60 rps auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche aufgetragen. Diese Proben wurden dann im intermittierenden Modus gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.42 gezeigt. Bei der gezeigten AFM-Aufnahme ist die gebildete Struktur hell und die Oberfläche bzw. der Hintergrund dunkel dargestellt. Es kann eine verzweigte Struktur erkannt werden, die sich über den kompletten Bildausschnitt zieht. Hierbei handelt es sich um ein 3D-netzwerkartiges Polymer, welches durch die gleichzeitige Anwesenheit des zwitterionischen Zustandes der Pyrroleinheit und von Fe²⁺-Ionen, welche durch die Terpyridineinheiten komplexiert werden, entstanden ist. Die Aggregate weisen eine Länge von ca. 10 µm auf, sind ca. 2 nm hoch und können weite Breiten von ca. 100-165 nm aufweisen. Allerdings ist zu beachten, dass die gemessene Breite nicht hundertprozentig aussagekräftig ist (vgl. hierzu S.77-78).

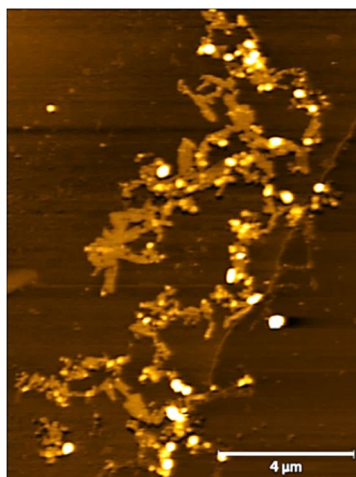


Abb. 4.42 AFM-Aufnahmen des Metallopolymer **91** bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO, gemessen auf Mica.

Dieses System verfügt genau wie das System **69** über zwei verschiedene Bindungsstellen. In **Kapitel 4.1.3** konnte gezeigt werden, dass das System **85** durch verschiedene Stimuli reversibel geschaltet werden kann. Ob dieses auch für das System **91** gilt soll im nächsten Abschnitt genauer diskutiert werden.

4.2.2.1 Schaltbarkeit des Polymers

In diesem Kapitel soll der Einfluss verschiedener Stimuli auf das System **91** gezeigt werden. Hierbei soll geklärt werden, wie sich das System verhält, wenn externe Einflüsse, wie die Zugabe von Säure, Base oder eines Metallchelators, oder die Änderung der Konzentration auf das System wirken.

Änderung des pH-Wertes

Um zu untersuchen inwiefern sich das Aggregationsverhalten des Systems ändert, wenn dem Metallopolymer **91** Säure bzw. Base zugesetzt wird, wurden zunächst AFM-Experimente durchgeführt. Hierzu wurden die zu vermessenden Proben jeweils mittels spin-coating (4 Minuten bei 60 rps) auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche aufgebracht und direkt vermessen. Wurde das Metallopolymer **91** vermessen, so konnten 3D-netzwerkartige Strukturen beobachtet werden (s. Abb. 4.43 Mitte). Wurde der Polymerlösung vor dem Spincoaten Säure (10 Äq.) in Form von TFA zugesetzt und das System vermessen, so konnten keine langen verzweigten Netzwerke mehr beobachtet werden (s. Abb. 4.43 rechts).

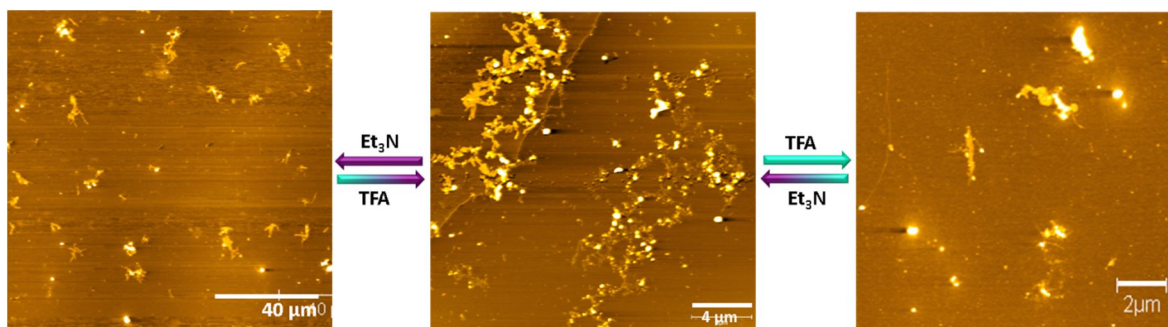


Abb. 4.43 Schaltbarkeit des Systems **91**. AFM-Aufnahme in DMSO, $c = 1 \text{ mM}$, gemessen an Mica. Links: das System nach der Zugabe von Et_3N , Mitte: das 3D-Polymer am Anfang und nach der Rückgewinnung, Rechts: das System nach der Zugabe von TFA.

Die erhaltenen linearen Aggregate lassen sich damit erklären, dass durch die Zugabe der Säure die zwitterionische Bindungsstelle nicht mehr intakt ist. Die Pyrroleinheit liegt nun als Kation vor und kann somit keine Dimere mehr ausbilden. Da jedoch die Terpyridineinheiten noch durch das Eisen(II) koordiniert werden, entstehen lange lineare Aggregate (vgl. hierzu auch **Kapitel 4.1.3**). Die kleineren runden Strukturen, die in Abb. 4.43 rechts zu erkennen sind, können vermutlich damit erklärt werden, dass sich die gebildeten linearen Aggregate auf der Oberfläche zusammenwinden und so als Knäule vorliegen. Fügt man dem System nun die gleiche Menge (10 Äq.) an Base zu, in diesem Fall in Form von Triethylamin (Et_3N), so lassen sich die netzwerkartigen Strukturen wieder zurückgewinnen. Dieses liegt daran, dass so der pH-Wert wieder auf $\text{pH} = 5\text{--}7$ gebracht wurde und sich das zwitterionische System wieder ausbilden kann. Wird dem System nun noch weiter Base zugesetzt, so dass der pH-Wert oberhalb von $\text{pH} = 7$ liegt, lassen sich keine definierten Strukturen mehr erkennen (s. Abb. 4.43 links). Dass die netzwerkartigen Strukturen jedoch nicht mehr intakt sind, lässt sich genau wie bei der Zugabe der Säure erklären. Fügt man dem System nun die gleiche Menge an Säure zu, so lassen sich die netzwerkartigen Strukturen wieder zurück gewinnen. Das System ist also, genau wie das System **85**, sowohl mittels Säure als auch Base reversibel schaltbar.

Da aus den AFM-Messungen hervorgeht, dass das System je nach pH-Wert-Zustand verschiedene Strukturen aufweist, sollte dieses auch anhand der Viskosität zu verfolgen sein. So sollte eine netzwerkartige Struktur eine höhere Viskosität aufweisen als ein lineares Polymer. Aus diesem Grund wurde von einer 20 mM-Lösung in DMSO die Viskosität des Metallopolymers und jeweils nach der Zugabe von TFA und Et_3N mittels eines Kugelfallviskosimeters bestimmt. Wie in Abb. 4.44 zu erkennen ist, besitzt das 3D-Polymer eine relative Viskosität von 1.38. Wird dem System nun TFA zugesetzt, verringert sich die relative Viskosität auf 1.10. Dieses ist durch die Änderung des Aggregatzustandes zu erklären. Nach der Zugabe der gleichen Menge an Base kann die Ausgangsviskosität wieder zurück erhalten werden, da die Verzweigung des Systems wieder hergestellt wurde. Wird dem System dann ein Überschuss an Base zugesetzt verringert sich die Viskosität wieder, auf einen Wert von 1.12. Durch die Zugabe von TFA kann dann jedoch wieder der Ausgangswert von 1.38 zurück erhalten werden. So lässt sich die reversible pH-Schaltbarkeit

des Systems zwischen einem verzweigten Polymer und den entsprechenden linearen Polymeren auch mittels Viskositätsmessungen eindeutig nachweisen.

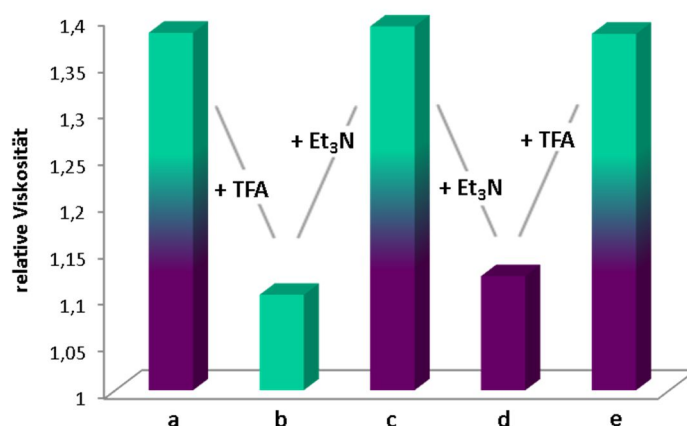


Abb. 4.44 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des 3D-Polymers **91** ($c = 20 \text{ mM}$ in DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an TFA und Triethylamin.

Zugabe eines Metallchelators

Auch die Zugabe von HEEDTA zur kompetitiven Komplexbildung der Fe^{2+} -Ionen wurde untersucht. Auf diese Weise kann das System von verzweigten 3D-Polymeren direkt zu kleinen Dimeren geschaltet werden. Da dieses mittels AFM-Messungen nicht gezeigt werden kann (vgl. **Kapitel 4.1.3**) wurde hier nur ein visueller Test herangezogen. Dem Metallopolymer **91** in DMSO wurde HEEDTA zugesetzt und die Mischung über Nacht bei 60°C gerührt. Die dunkel violette Lösung entfärbte sich zu einer klaren gelben Lösung, der Farbe des Zwitterions **70** in Lösung. Dieses ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass sich die Terpyridin-Eisen-Komplexierung aufgehoben haben. Um vollständig sicher zu sein, ob die Dekomplexierung wirklich erfolgreich war, wurde ein ^1H -NMR angefertigt (s. Abb. 4.45). Hierbei konnten die einzelnen Aufspaltungen der Signale erneut beobachtet werden und auch die zum Teil starken Verschiebungen der Terpyridinprotonen durch die Eisenkomplexierung waren nicht mehr zu erkennen. Das NMR-Spektrum glich dem Spektrum des reinen Zwitterions **70**.

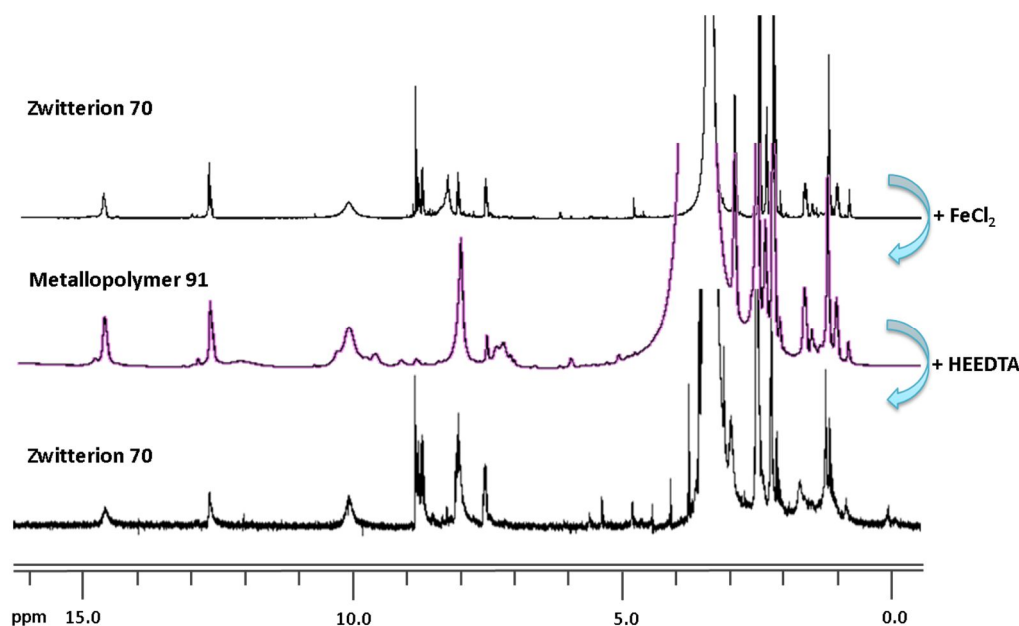


Abb. 4.45 Vergleich der Signalverschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Zwitterions **70** (oben) im Vergleich zu dem Metallopolymer **91** (Mitte) und nach der Zugabe von HEEDTA (DMSO- d_6 , 300 MHz, $c = 15 \text{ mM}$).

Somit konnte bestätigt werden, dass sich das System auch über die Terpyridin-Einheiten schalten lässt. Auch dieses ist ein reversibler Prozess. Wird dem System wieder Eisen(II) zugefügt, so findet sofort die Terpyridin-Eisen-Komplexierung statt und das 3D-Polymer kann zurück erhalten werden.

Konzentrationsabhängigkeit

Der nächste Punkt, der untersucht werden sollte, war das Verhalten des Systems auf die Änderung der Konzentration. Hierzu wurde eine 0.1 mM-Lösung des 3D-Polymers **91** in DMSO mittels AFM-Messungen untersucht. Es zeigte sich, dass bei so einer geringen Konzentration kleine runde Strukturen zu beobachten werden, die eine Höhe von ca. 1 nm aufweisen (s. Abb. 4.46). Anhand der Phasenbilder ist zu erkennen, dass es sich auch bei diesen gebildeten Strukturen nicht um Vesikel handelt, da hierfür der charakteristische Halo um die Strukturen fehlt. Daher wird angenommen, dass es sich bei diesen Strukturen um Container handelt, wie sie auch bei dem Vergleichssystem **85** gefunden wurden (vgl. **Kapitel 4.1.3**). Bei höheren Konzentrationen lassen sich dann jedoch die verzweigten Polymere wieder finden (vgl. Abb. 4.42).

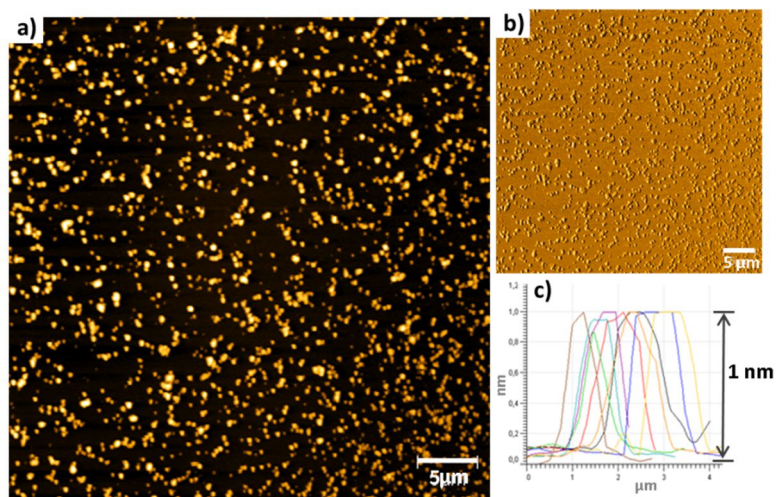


Abb. 4.46 AFM-Messung des 3D-Polymers **91** bei $c = 0.1 \text{ mM}$ in DMSO auf Mica. a) das Höhenbild, b) das dazugehörige Phasenbild und c) die Höhe von vermessenen Partikeln in μm .

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf den Aggregationszustand wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Viskositäten des positiv geladenen Monomers, des Zwitterions **70**, des positiv geladenen linearen Polymers und des 3D-Polymers **91** in DMSO in einem Konzentrationsbereich von 0-90 mM bestimmt. Wie aus Abb. 4.47 zu erkennen ist, erhöht sich die Viskosität des positiv geladenen Monomers bei einer Konzentrationszunahme nur sehr langsam von einer relativen Viskosität von 1.04 bei einer Konzentration von 10 mM bis zu einer relativen Viskosität von 1.34 bei einer Konzentration von 90 mM. Auch das Zwitterion **70** zeigt eine eher geringe Zunahme der Viskosität.

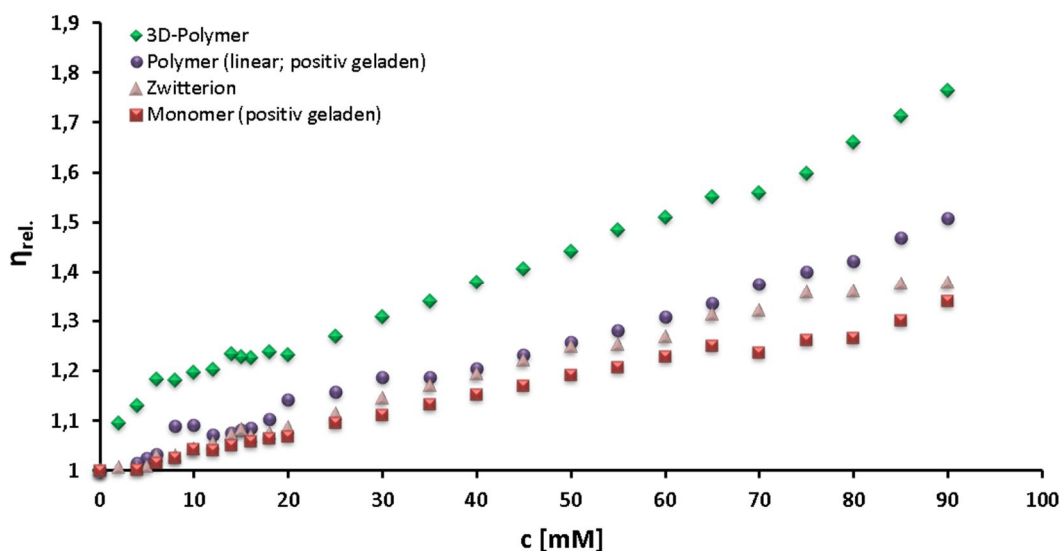


Abb. 4.47 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität des positiv geladenen Monomers, des Zwitterions **70**, des positiv geladenen linearen Polymers und des 3D-Polymers **91** in DMSO.

Es kann eine relative Viskosität von 1.37 bei einer Konzentration von 90 mM erhalten werden. Gibt man zu dem positiv geladenen Monomer eine Eisen(II)-Lösung, so bilden sich die linearen Polymere aus. Es konnte festgestellt werden, dass die relative Viskosität dieser Spezies über der des Monomers und des Zwitterions liegt. So kann eine relative Viskosität von 1.09 bei 10 mM erhalten werden, welche dann bis zu einer Viskosität von 1.50 bei einer Konzentration von 90 mM ansteigt. Vergleicht man dieses nun mit dem 3D-Polymer, welches gebildet wird, wenn sowohl das Zwitterion vorhanden ist, als auch die Terpyridineinheiten durch Eisen(II) komplexiert sind, so erhält man eine deutlich höhere Viskosität als bei allen anderen Aggregationszuständen. Die relative Viskosität des 3D-Polymers steigt von einem Wert von 1.19 bei 10 mM auf 1.76 bei einer Konzentration von 90 mM an. Somit ist deutlich zu erkennen, dass das 3D-Polymer wie erwartet von allen vermessenen Aggregationszuständen die höchste Viskosität aufweist.

Auch in diesem Fall können aus der doppelten logarithmischen Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymers Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus gezogen werden. Auch bei diesem System kann eine Kurve mit drei verschiedenen Steigungen erhalten werden, aus der zwei kritische Konzentrationen von $c_{1\text{kritisch}} \approx 5 \text{ mM}$ und $c_{2\text{kritisch}} \approx 23 \text{ mM}$ ermittelt werden können (s. Abb. 4.48).

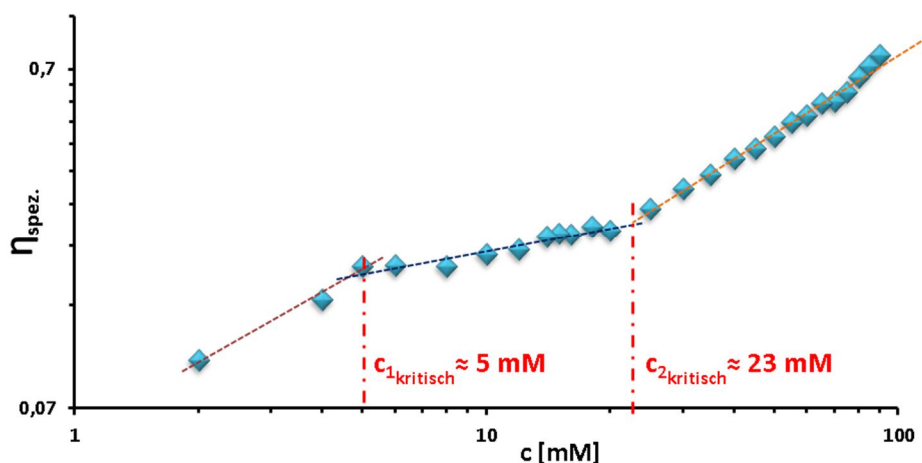


Abb. 4.48 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymers.

Das Vorhandensein solcher kritischer Konzentrationen ist ein Indiz dafür, dass auch bei diesem System ein Ring-Ketten-Mechanismus vorliegt^[144–147] (vgl. **Kapitel 2.2.1**). In den drei vorliegenden Konzentrationsbereichen liegen unterschiedlich stark ansteigende Viskositäten vor. So kann in dem Konzentrationsbereich von 0-5 mM eine Steigung von 0.66 beobachtet werden, in dem Bereich von 5 mM bis ca. 23 mM eine Steigung von 0.25 und oberhalb von 23 mM liegt eine Steigung von 0.78 vor. Vermutlich lassen sich unterhalb von $c_{1\text{kritisch}}$ bis zu einer Konzentration von $\approx 5 \text{ mM}$ vorwiegend die schon erwähnten cyclischen Container-Strukturen finden. Oberhalb von $c_{2\text{kritisch}}$, über einer Konzentration von $\approx 23 \text{ mM}$ liegen vermutlich nur die stark verzweigten 3D-

Polymere vor. Zwischen diesen beiden kritischen Konzentrationen, also zwischen ≈ 5 mM und ≈ 23 mM, liegen auch bei diesem System vermutlich größere Aggregate vor, deren genaue Struktur nicht geklärt werden konnte.

Interessant ist allerdings, dass sich die Systeme **85** und **91** auf den ersten Blick zwar gleich zu verhalten scheinen, schaut man sich allerdings die Werte der erhaltenen Graphen genauer an, lassen sich große Unterschiede finden. Zwar besitzen beide Systeme einen Graphen mit zwei kritischen Konzentrationen, allerdings liegen diese in komplett unterschiedlichen Größenordnungen. Während bei diesem System **91** die erste kritische Konzentration ($c_{1\text{kritisch}}$) bei ≈ 5 mM liegt, ist $c_{1\text{kritisch}}$ bei dem System **85** erst bei ≈ 14 mM zu beobachten. Auch liegt die zweite kritische Konzentration der beiden Systeme in komplett unterschiedlichen Konzentrationsbereichen. So lässt sich bei dem System **91** die zweite kritische Konzentration bei $c_{2\text{kritisch}} \approx 23$ mM ermitteln, wohingegen diese bei dem System **85** erst bei ≈ 50 mM zu finden ist. Dieses deutet daraufhin, dass bei dem System **85** länger die cyclischen Container-Strukturen zu finden sind als bei dem System **91**. Zudem werden bei dem System **91** bei niedrigeren Konzentrationen die gewünschten vernetzten Polymerstrukturen gebildet. Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass zwar beide Systeme über einen Übergangsbereich verfügen, zwischen $c_{1\text{kritisch}}$ und $c_{2\text{kritisch}}$, in dem vermutlich größere Aggregate vorliegen, deren genaue Struktur nicht geklärt werden konnte, allerdings ist dieser Konzentrationsbereich bei dem System **91** mit einem Konzentrationsbereich von ≈ 20 mM deutlich geringer als bei dem System **85**. Bei diesem System liegt dieser Übergangszustand in einem Bereich von ≈ 36 mM vor. Somit lassen sich bei dem System **91** früher die gewünschten netzwerkartigen Polymere erhalten.

Da sich bei dem System **85** bei hohen Konzentrationen Gele ausbilden lassen (vgl. **Kapitel 4.1.4**), wurde vermutete, dass dieses auch für das Vergleichssystem **91** gilt da sich die Systeme in ihrer Struktur nur in kleinen Punkten unterscheiden. Allerdings ist es bei dem System **91** nicht möglich bei hohen Konzentrationen ($c > 130$ mM) die Bildung eines Gels zu beobachten. Es kann lediglich eine dunkel violette viskose Lösung des 3D-Polymers bei einer Konzentration von $c = 135$ mM erhalten werden (s. Abb. 4.49).

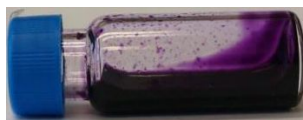


Abb. 4.49 Das 3D-Polymer bei einer Konzentration von $c = 135$ mM.

4.2.3 Vergleich der Systeme 69 und 70

Das System **70** sollte als Vergleichssystem zu der Verbindung **69** herangezogen werden. In diesem Kapitel sollen diese beiden Systeme genau verglichen werden. Zunächst ist zu erkennen, dass sich die beiden Systeme in ihrer Struktur nur geringfügig unterscheiden (s. Abb. 4.50). Um das Zwitterion **69** zu erhalten, wurde das Terpyridin mittels des Cysteamin-Linkers in einer Amidkupplung mit dem Pyrrolteil verbunden. Das Zwitterion **70** wurde hingegen über eine Esterbindung mit Hilfe eines kürzeren Hydroxymethyl-Linkers aufgebaut. In wie weit sich diese Unterschiede im Aggregationsverhalten der Systeme bemerkbar machen, soll hier verglichen werden.

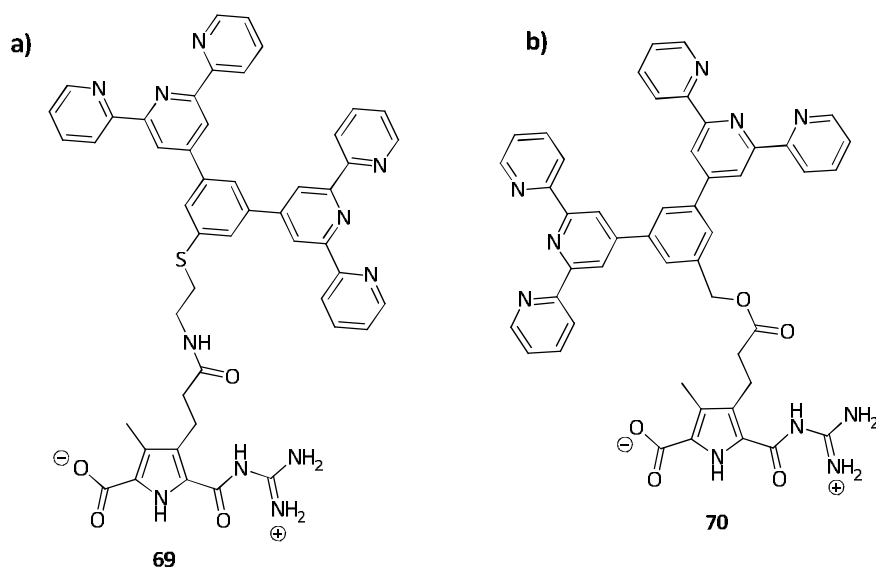


Abb. 4.50 Vergleich der Strukturen des Zwitterions **69** und des Zwitterions **70**.

Beide Moleküle bilden bei der Zugabe von Eisen(II)ionen Polymere aus. Diese wurden auf ihre Schaltbarkeit hin überprüft. Hierbei gab es auf qualitativer Ebene keine Unterschiede. Beide Systeme sind konzentrationsabhängig von kleinen hexameren Container-Strukturen zu großen 3D-Netzwerken schaltbar. Zudem können beide Systeme mittels Zugabe von Säure oder Base von den 3D-Polymeren zu linearen Polymeren geschaltet werden. Auch durch die Zugabe eines Metallchelators wie HEEDTA und der erneuten Zugabe von Eisen(II)ionen lassen sich die Systeme schalten. All diese Prozesse sind bei beiden Systemen reversibel. Schematisch ist diese Schaltbarkeit noch einmal in Abb. 4.50 zusammengefasst.

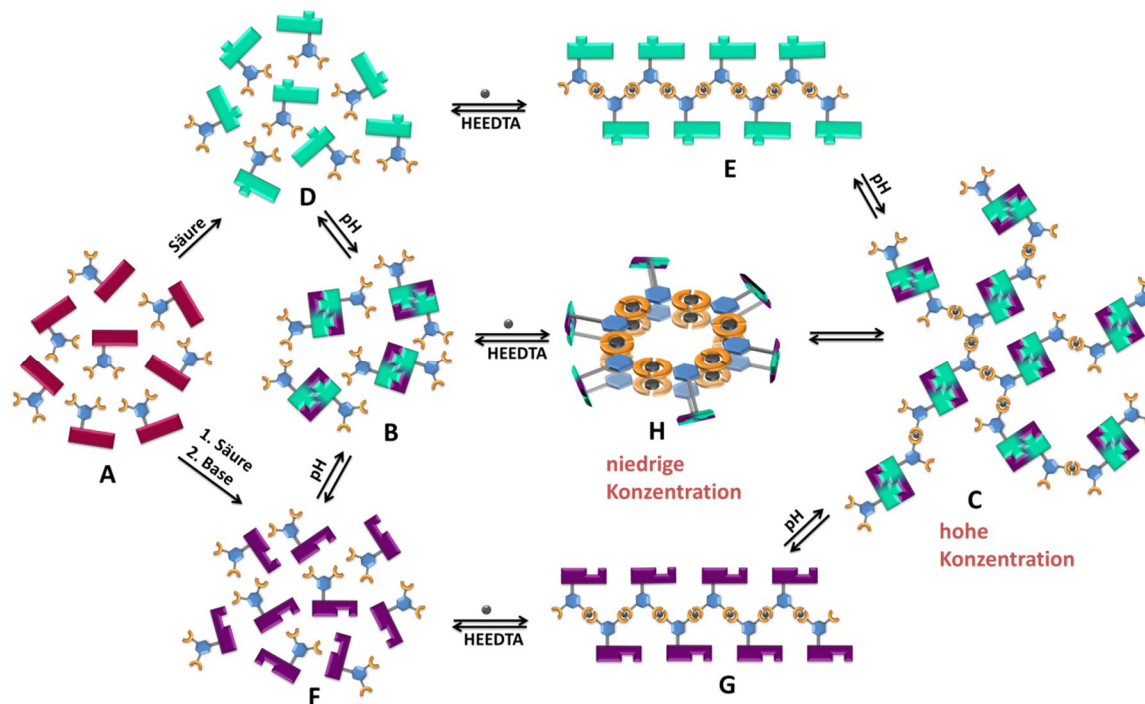


Abb. 4.51 Schematische Darstellung des Self-Assembly von den Systemen **69** und **70** basierend auf der Anwesenheit von Metall-Ligand-Bindungen und Ionenpaar-Wechselwirkungen.

Die Ausbildung von 3D-netzwerkartigen Polymere konnte bei einer Konzentrationen von 1 mM mittels AFM-Aufnahmen bestätigt werden. Jedoch ist hier ein wesentlicher Unterschied zu erkennen: Die Netzwerke des 3D-Polymers, welches aus dem Zwitterion **69** gebildet wird (im Folgenden als Amid-Polymer bezeichnet), weist eine reguläre Struktur über die gesamte vermessene Fläche aus. Es wirkt wie die Struktur eines Schwammes (s. Abb. 4.52 a). Es ist nicht möglich den Anfang oder das Ende dieser Struktur zu sehen, was daraufhin deutet, dass es sich hier um ein sehr großes Aggregat handelt das mehrere Mikrometer groß ist. Die erhaltenen Strukturen weisen eine Höhe von ca. 2 nm und eine Breite von ca. 100-170 nm auf. Die Breite der AFM-Strukturen ist, wie schon erwähnt (vgl. S. 77-78) nicht sonderlich genau. Für den direkten Vergleich der Systeme kann es jedoch trotzdem herangezogen werden, da der auftretende Fehler in beiden Fällen der gleiche ist. Das Netzwerk des Polymers welches jedoch aus dem Zwitterion **70** gebildet wurde (im Folgenden als Ester-Polymer bezeichnet), weist eine deutlich weniger einheitliche Struktur aus und es sind nur kurze polymere Bereiche erkennbar (s. Abb. 4.52 b). Es können hier Aggregate mit einer Länge von ca. 10 μm beobachtet werden. Die Höhe dieser Aggregate beträgt ca. 2 nm und es kann eine Breite von ca. 100-160 nm festgestellt werden. Somit ist festzuhalten, dass sich die Systeme **85** und **91** zwar deutlich in ihrer Länge der Aggregate und in der Anordnung (gleichmäßig schwammartig zu unregelmäßig vernetzt) unterscheiden, jedoch weisen die Systeme annähernd die gleiche Höhe und Breite der Aggregate auf.

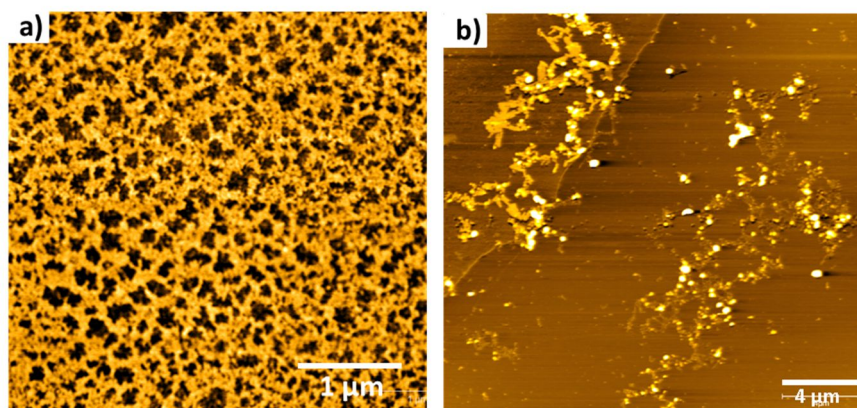


Abb. 4.52 AFM-Aufnahmen auf Mica bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO der Systeme a) **85** und b) **91**.

Ein möglicher Ansatz zur Erklärung liegt hier in der Amidgruppe des Zwitterions **69**. Durch die Amidbindung können zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, wodurch zusätzlich Stabilität in die Struktur gelangt und somit vernetztere Aggregate ausgebildet werden können. Da das Zwitterion **70** nur über eine Esterbindung verfügt, ist es nicht möglich hier zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Daher werden die Strukturen nicht zusätzlich stabilisiert und die Aggregate bleiben kleiner.

Ein Unterschied dieser beiden Systeme lässt sich jedoch im quantitativen Vergleich der relativen Viskositäten der 3D-Polymere finden. Ein Diagramm in welchem die relativen Viskositäten der Polymere **85** und **91** gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen sind ist in Abb. 4.53 gezeigt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die relative Viskosität des Amid-Polymers sehr viel höher ist als bei dem Ester-Polymer.

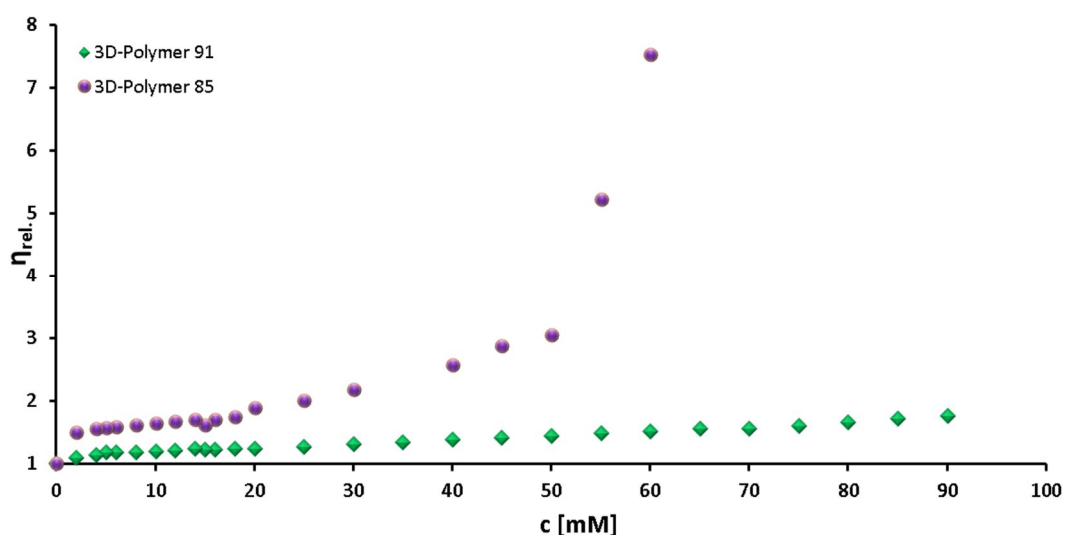


Abb. 4.53 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem Amid-Polymer **85** und dem Ester-Polymer **91** in DMSO.

Bei einem genaueren Blick ist zu erkennen, dass das Ester-Polymer über den gesamten Konzentrationsbereich einen nahezu linearen Anstieg der Viskosität zeigt, wobei nur eine geringe Steigung der Viskosität zu beobachten ist (von 1.09 bei 2 mM \rightarrow 1.77 bei 90 mM). Dieses zeigt, dass sich nicht besonders große Aggregate in Lösung befinden. Anhand der spezifischen Viskosität, welche in einem doppelt logarithmischen Diagramm gegen die Konzentration aufgetragen wurde (vgl. Abb. 4.48), konnte ermittelt werden, dass sich bis zu einer Konzentration von 5 mM wahrscheinlich kleine cyclische Aggregate vorliegen. In dem Konzentrationsbereich von 5-23 mM werden vermutlich Intermediate der Aggregate vorliegen und ab einer Konzentration von 23 mM liegen die 3D-Polymere vor. Diese Polymere weisen jedoch eine eher ungeordnete Struktur auf (vgl. Abb. 4.52) und haben eine Länge von ca. 10 μ m. Schaut man sich jedoch die Struktur des Ester-Polymers genauer an, so ist zu erkennen, dass diese Aggregate nicht sonderlich stark vernetzt sind. Aus diesem Grund wäre es möglich, dass sich die erhaltenen Netzwerke in Lösung zu Knäulen zusammenlagern. Dieses würde auch den nur geringen Anstieg der Viskosität erklären. Wenn sich die netzwerkartigen Aggregate zu Knäulen zusammenlagern werden die Aggregate kleiner und je kleiner die Aggregate sind, desto geringer ist die relative Viskosität, da kleinere Aggregate einen geringeren Einfluss auf die Viskosität haben.

Im Gegensatz zu dem Ester-Polymer zeigt der Graph des Amid-Polymers im Bereich von 2-14 mM auch einen nahezu linearen Anstieg, steigt dann jedoch steiler an bis zu einer Konzentration von 50 mM und zeigt dann einen enormen Anstieg bis zu einer Konzentration von 60 mM. Es ist zu erkennen, dass das Amid-Polymer über den gesamten Konzentrationsbereich eine höhere Viskosität aufweist als das Ester-Polymer. Dieses weist darauf hin, dass hier größere Aggregate vorliegen. Die AFM-Aufnahmen bestätigen diese Vermutung (s. Abb. 4.52). Es ist zu erkennen, dass das Amid-Polymer eine deutlich vernetztere Struktur aufweist als das Ester-Polymer. Anhand der Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Konzentration ließen sich auch bei dem Amid-Polymer zwei kritische Konzentrationen finden (vgl. Abb. 4.28). Diese Bereiche lassen sich auch in dieser Auftragung erkennen. So steigt die Viskosität von 1.51 bei 2 mM bis 1.71 bei 14 mM eher gering an. In diesem Bereich liegen vermutlich die cyclischen Container vor. In dem Bereich von 14-50 mM lässt sich ein deutlicher Anstieg von 1.71 auf 3.05 der Viskosität erkennen. Hier liegen somit deutlich größere Aggregate vor und ab einer Konzentration von 50 mM steigt die Viskosität auf 7.53 an. In diesem Konzentrationsbereich liegen die vernetzten 3D-Polymere vor. Aufgrund der Amidbindung die in dem Molekül **69** vorliegt ist es möglich weitere Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und somit eine geordnetere und stabilere Struktur zu erhalten. Die Aggregate sind größer, stabiler und können sich in Lösung vermutlich nicht zu Knäulen anordnen. Daher liegen hier die vernetzten Strukturen vor was sich in einem starken Anstieg der Viskosität zeigt.

Im direkten Vergleich der beiden Graphen ist zu erkennen, dass die Viskosität des Amid-Polymers deutlich über der des Ester-Polymers liegt. Anfänglich ist hier noch ein recht geringer Unterschied zu beobachten. Die Viskosität des Amid-Polymers ist gerade einmal 1.4-fach ($c = 10$ mM) so hoch wie die des Ester-Polymers. Bei einer Konzentration von 30 mM liegt die Viskosität mit 1.7-fach nur unwesentlich höher als die des Ester-Polymers, bei 50 mM ist sie dann fast 3-fach so hoch und bei 60 mM sogar 5.5-fach so hoch. Dieses deutet darauf hin, dass bei dem Amid-Polymer deutlich

größere Aggregate vorliegen als bei dem Ester-Polymer. Diese Ergebnisse knüpfen ideal an die Ergebnisse der AFM-Messungen und die obige Erklärung an.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Gelbildung. Das Amid-Polymer bildet bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ein scherverdünnendes Gel aus, wohingegen das Ester-Polymer auch bei einer Konzentration $c > 135 \text{ mM}$ eine Lösung bleibt (vgl. Abb. 4.54).

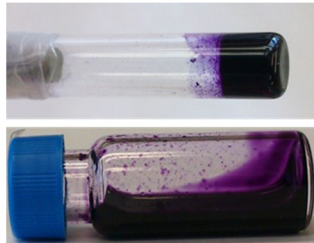


Abb. 4.54 Gel des Amid-Polymers ($c = 135 \text{ mM}$) (oben) und Gelversuch des Ester-Polymer ($c = 135 \text{ mM}$) (unten).

Wie ein Vergleich dieser beiden Systeme gezeigt hat, scheinen Amidgruppen für die Ausbildung einer sehr hohen Viskosität und ebenfalls für die Ausbildung eines Gels von Bedeutung zu sein. Ob dieses nur für dieses System zutrifft oder auch für andere Systeme gilt, wird in den nächsten Kapiteln besprochen.

4.3 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG DER STARREN ZIELVERBINDUNG 68

Dieses Kapitel widmet sich dem Zielmolekül **68**. Im Gegensatz zu den zwei vorherigen Zielmolekülen **69** (vgl. **Kapitel 4.1**) und **70** (vgl. **Kapitel 4.2**) soll diese Zielverbindung über zwei einzelne Terpyridinbausteine **92** aufgebaut werden, welche an eine andere Pyrrolbausteinvariante **93** über eine Etherbindung verknüpft werden soll. Es wird beschrieben und diskutiert, wie dieses Molekül synthetisiert wurde, welche Schwierigkeiten es dabei gab und wie diese gelöst wurden. Anschließend werden die physikalischen und chemischen Untersuchungen zu den Aggregationseigenschaften dieses Systems untersucht.

Da auch dieses System über zwei verschiedene orthogonale Wechselwirkungen verfügt, wird vermutet, dass es auch bei diesem System möglich ist, dass sich 3D-Metallopolymere ausbilden können. Es handelt sich bei den Bindungsstellen um die gleiche Art von Bindungsmotiven wie bei den vorherigen Molekülen, daher sollte auch dieses System reversibel durch verschiedene externe Stimuli schaltbar sein. Zudem soll getestet werden, ob dieses System in der Lage ist ein Metallogel auszubilden. Ob diese Erwartungen zutreffen oder ob sich das Verhalten des Systems womöglich stark von dem Verhalten der Systeme **69** und **70** ändert soll im Folgenden diskutiert werden.

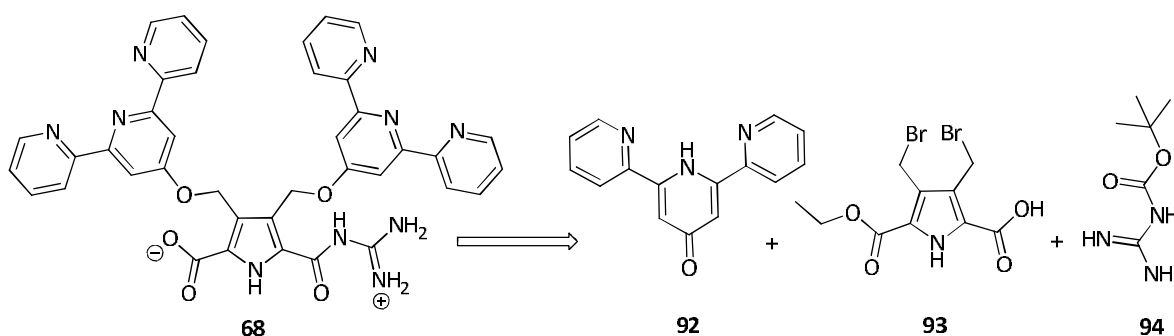


Abb. 4.55 Retrosynthese der Zielverbindung **68**.

4.3.1 Synthese und Charakterisierung der Zielverbindung **68**

Um die Zielverbindung **68** herzustellen werden wie in Abb. 4.55 gezeigt drei Bausteine benötigt: Zum einen der Terpyridinbaustein **92**, der Dibromidbaustein **93** (im Folgenden kurz als Dibromid bezeichnet) und Boc-Guanidin **94**. Zuerst wird die Synthese des Dibromids gezeigt, gefolgt von der

Synthese des Terpyridins und im Anschluss die Verknüpfung dieser drei Bausteine zu dem gewünschten Zielmolekül **68**.

Schaut man sich das Molekül **68** genauer an, ist zu erkennen, dass die Terpyridineinheiten direkt an das Pyrrol gebunden wurden. Es wurde absichtlich kein Linker zwischen diese beiden Einheiten gesetzt, damit keine intramolekulare Komplexierung der beiden Terpyridineinheiten möglich ist. Würde eine intramolekulare Komplexierung stattfinden, könnten sich nur kleine Dimere ausbilden und es wäre nicht möglich ein supramolekulares Polymer auszubilden. So wie die Terpyridineinheiten jedoch in dem Molekül **68** angeordnet sind, ist es nicht möglich, dass sie sich intramolekular verbinden. Es kann also nur eine intermolekulare Komplexierung stattfinden und damit ist die Chance gegeben, dass sich supramolekulare Polymere ausbilden können.

Die Synthese des Dibromids **93** basiert auf der Syntheseroute von SCHMUCK *et al.*^[153,160,161] und geht von Malonsäurediethylester **95** aus. Aus dieser Verbindung wird das Diethyloximinomalonat **96** mittels Natriumhydroxid, Natriumnitrit und Essigsäure dargestellt. Über eine modifizierte Knorr'sche Pyrrolsynthese^[164] wird im nächsten Schritt das Malonat **96** mit 3-Methylpentan-2,4-dion **97** zum Pyrrol **98** umgesetzt, welches dann mittels Sulfurylchlorid zur Säure **99** oxidiert wird. Durch die Einführung einer *tert*-Butylschutzgruppe kann die geschützte Verbindung **100** erhalten werden, welche über eine WOHL-ZIEGLER Bromierung zu dem gewünschten Baustein **101** umgesetzt wird. In Abb. 4.56 ist die Synthese des Dibromids **101** dargestellt.

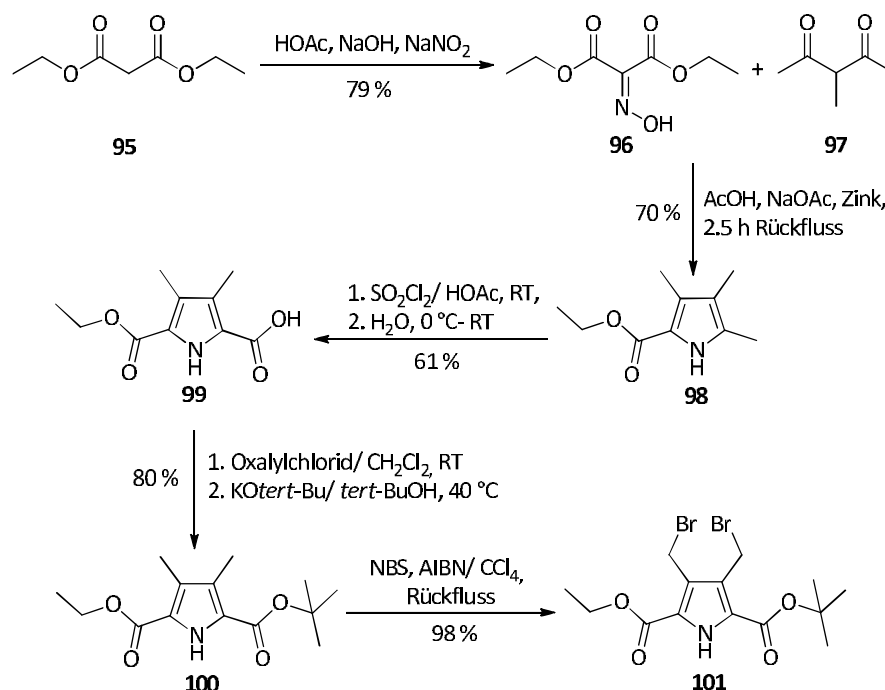


Abb. 4.56 Syntheseroute des Dibromids **101**.

Der Malonsäurediethylester **95** wurde mit Natriumhydroxid, Natriumnitrit und Essigsäure umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte das Diethyloximinomalonat **96** als farblose, leicht viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 79 % gewonnen werden (Literatur^[160]: 85 %).

Bei der anschließenden modifizierten Knorr'schen Pyrrolsynthese wurde das Diethyloximinomalonat **96** in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat, 3-Methylpentan-2,4-dion **97** (welches nach einer literaturbekannten Synthese^[161] hergestellt wurde) und Zink umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte die Pyrrolverbindung **98** als weißer, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden, was der Literatúrausbeute^[160] entspricht.

Die so erhaltene Pyrrolverbindung **98** wurde in einer weiteren Reaktion mit Sulfurylchlorid und Essigsäure zu der Säure **99** oxidiert. Nach der Fällung des Rohproduktes mit Eiswasser wurde der entstandene Niederschlag weiter aufgearbeitet und die Säure **99** konnte mit einer Ausbeute von 61 % als leicht rosafarbenes kristallines Pulver gewonnen werden. Dieses liegt unter der Literatúrausbeute^[160] von 75 % was damit erklärt werden kann, dass eventuell auch der Aldehyd gebildet wurde welcher nicht bis zur Säure weiter oxidiert wurde.

Die Säure **99** wurde in einer nächsten Reaktion zu der unsymmetrisch geschützten Verbindung **100** umgesetzt. Hierzu löste man die Säure **99** in Dichlormethan und nach der Zugabe einer katalytischen Menge DMF wurde eine Lösung aus Oxalylchlorid in Dichlormethan zutropft. Nachdem die tiefrote Lösung im Vakuum eingeeengt wurde, wurde des erhaltene Säurechlorid in *tert*-Butanol suspendiert, auf 40 °C erwärmt, portionsweise mit Kalium-*tert*-butanolat versetzt und 25 Minuten bei 40 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der erhaltene feste Rückstand mittels einer Säulenchromatographie gereinigt und der Diester **100** konnte als farbloses Öl, welches mit der Zeit fest wird, mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden. Dieses liegt über der Literatúrausbeute von 74 %.^[153]

Durch eine WOHL-ZIEGLER-Bromierung wurde der Diester **100** mit NBS und AIBN in Tetrachlormethan zu dem Dibromidbaustein **101** umgesetzt. Nach der Entfernung des entstandenen Succinimids und des verwendeten Tetrachlormethans konnte das Dibromid **101** als gelbes Öl, welches mit der Zeit zu einem gelben Feststoff wird, mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden (Literatur^[153]: 99 %).

Das so erhaltene Dibromid **101** soll an den Terpyridinbaustein **92** gebunden und anschließend mit Boc-Guanidin **94** gekuppelt werden. Daher wird zunächst die Synthese des Terpyridins besprochen und als Letztes die Verknüpfung aller Bausteine zu der Zielverbindung.

Der literaturbekannte^[137] Terpyridinbaustein **92** kann über zwei Stufen hergestellt werden. Allerdings wurde die erste Stufe etwas abgewandelt, da das verwendete 1,2-Dimethoxyethan, welches als Lösungsmittel verwendet wird, sehr teuer ist. Daher wurde das günstigere Tetrahydrofuran (THF) an dieser Stelle als Lösungsmittel gewählt. Schematisch ist die Terpyridinsynthese in Abb. 4.57 gezeigt.

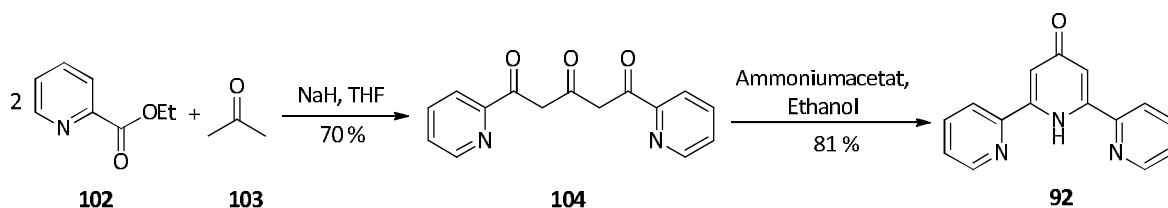
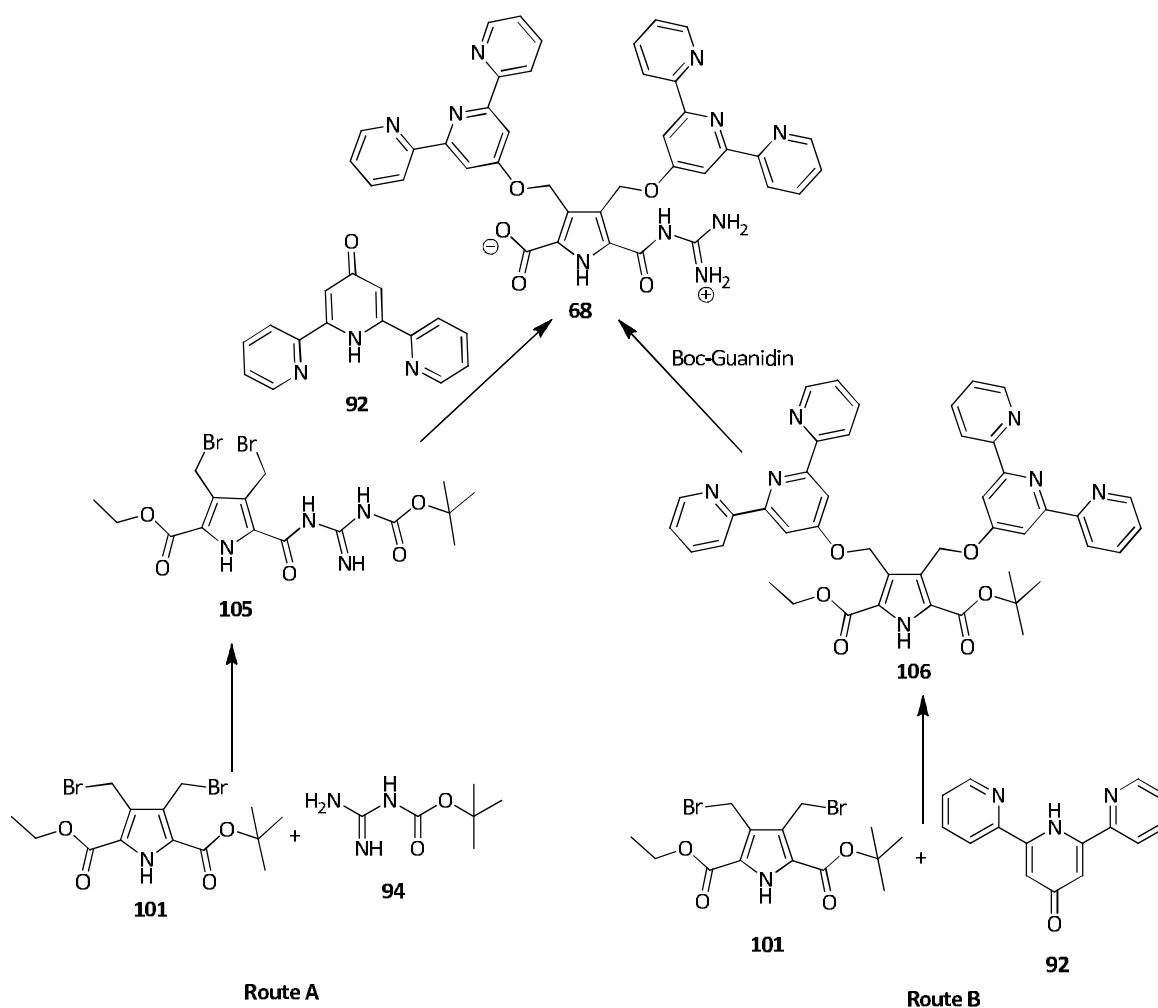


Abb. 4.57 Die Darstellung des Pyridons **92**.

Eine Lösung aus Aceton **103** und Ethylpicolinat **102** in trockenem THF wurde zu einer Suspension aus Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) in trockenem THF unter Argonatmosphäre gegeben. Es wurde so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Mischung anfang zu schäumen und die Farbe zu orange änderte. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Lösung zum Rückfluss erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein oranger Feststoff konnte erhalten werden. Dieser wurde in einem Kolben im Eisbad gekühlt und Wasser wurde vorsichtig zugegeben, umso überschüssiges Natriumhydrid zu hydrolysieren. Die so entstandene Suspension wurde über Celite filtriert und das so erhaltene braune Filtrat auf den pH-Wert $\text{pH} = 7$ mit einer wässrigen HCl eingestellt. Nachdem der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, konnte das Triketon **104** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden, anstatt der in der Literatur angegebenen 80 %. Somit konnten 9.25 g des Triketons **104** erhalten werden, anstatt der sonst erhaltenen 10.72 g. Somit liegt der Verlust bei so einem großen Ansatz lediglich bei ca. 1.5 g und es ergibt sich durch den Wechsel des Lösungsmittels eine hohe finanzielle Ersparnis.

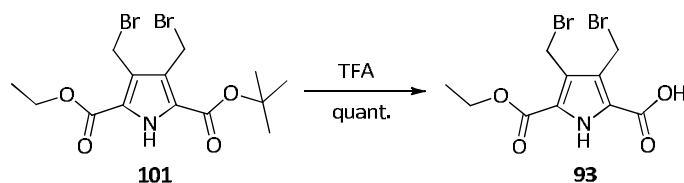
Das Triketon **104** und Ammoniumacetat wurden in Ethanol über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Laut Literatur^[137] sollte eine Kristallisation des Produktes aus einer eingedampften Reaktionslösung erfolgen. Allerdings fiel bei dieser Methode kein Produkt aus. Daher wurde das komplette Lösungsmittel entfernt bis ein brauner Feststoff entstand, welcher aus siedendem Ethanol umkristallisiert wurde. Der so erhaltene braune Feststoff konnte abfiltriert werden und wurde so lange mit Diethylether gewaschen bis das Pyridon **92** als leicht brauner nadelförmiger Feststoff erhalten wurde. Es konnte eine Ausbeute von 81 % erzielt werden.

Um aus den beschriebenen Molekülen **101**, **92** und Boc-Guanidin das Zielmolekül **68** zu erhalten, gibt es zwei verschiedene Wege: Zum einen kann zuerst das Dibromid mit dem Boc-Guanidin umgesetzt werden und im Anschluss das Terpyridin an diesen Baustein gebunden werden (s. Abb. 4.58 Route A). Zum anderen kann zuerst der Dibromidbaustein mit dem Terpyridin-Liganden verknüpft werden und im Anschluss mit dem Boc-Guanidin gekuppelt werden (s. Abb. 4.58 Route B). Im Folgenden soll zunächst auf die erste Variante eingegangen werden und die hier aufgetretenen Probleme diskutiert werden.

Abb. 4.58 Syntheserouten A und B der Zielverbindung **68**.

Syntheseroute A

Wie aus Abbildung 4.56 hervorgeht, soll nach Route A in einem ersten Schritt das Boc-Guanidin **94** mit dem Dibromid **101** verbunden werden. Damit dieses gelingen kann, muss zunächst die *tert*-Butyl-Schutzgruppe des Dibromids **101** entfernt werden (vgl. Abb. 4.59).

Abb. 4.59 Die Darstellung der entschützten Dibromidverbindung **93**.

Hierzu wurde das Dibromid **101** in reiner TFA suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die TFA wurde unter vermindertem Druck entfernt und der so entstandene gräuliche

Rückstand mit 5 %iger HCL versetzt und lyophilisiert. Die entschützte Verbindung **93** konnte als ein weiß-gelbes Öl-Feststoff-Gemisch mit einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.

In einer nächsten Reaktionsstufe sollte dann das Boc-Guanidin **94** an die entschützte Dibromidverbindung **93** gekuppelt werden. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Abbildung 4.60 gezeigt.

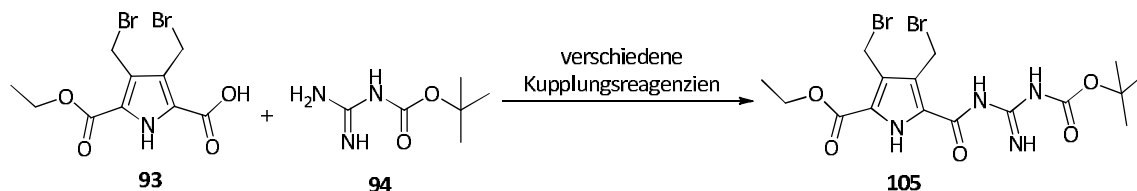


Abb. 4.60 Allgemeine Darstellung der gekuppelten Guanidinpyrrolverbindung **105**.

Zur Entwicklung von optimalen Reaktionsbedingungen für diese Reaktion wurde eine Testreihe mit verschiedenen Kupplungsreagenzien durchgeführt, welche in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.3 Reaktionsbedingungen für die Darstellung des gekuppelten Dibromids **105**.

Edukte	Reaktionsbedingungen	Ausbeute an Produkt
1 Äq. Dibromid 93 , 1.5 Äq. Boc-Guanidin 94	PyBOB, NMM, DMF	kein Produkt
1 Äq. Dibromid 93 , 1.5 Äq. Boc-Guanidin 94	Cl-HOBt, DIC, DMF	18 % Rohausbeute
1 Äq. Dibromid 93 , 1.5 Äq. Boc-Guanidin 94	HCTU, DMAP, DMF	20 % Rohausbeute

Als erstes wurde versucht die Säure **93** mit Boc-Guanidin **94** mittels PyBOB als Kupplungsreagenz zu kombinieren. Hierzu wurde die Säure **93** in DMF gelöst, PyBOB und NMM unter Rühren zugegeben und die so erhaltene dunkel orange Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um so den Aktivester zu bilden. Nach dem Zufügen des Boc-Guanidins **94** wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung und einer anschließenden säulenchromatographischen Reinigung des erhaltenen Feststoffes konnte lediglich ein Teil des Eduktes **93** und des PyBOPs zurück gewonnen werden.

Da die Kupplung mit dem PyBOP wenig zielführend war, wurde als nächstes das Kupplungsreagenz Cl-HOBt getestet. Hierzu wurde die Dibromidverbindung **93** in DMF gelöst, Cl-HOBt, DIC und Boc-Guanidin **94** zugegeben und die so erhaltene orange Lösung für zweieinhalb Stunden bei 80 °C gerührt. Es konnte eine braune klare Lösung erhalten werden, welche zusätzlich noch zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach einer wässrigen Aufarbeitung konnte ein Feststoff erhalten werden, welcher in einer DC-Kontrolle acht Spots aufwies. Zur Reinigung wurden eine Säulenchromatographie, sowie eine Reinigung mittels MPLC durchgeführt. Es konnte

ein gelb-weißes Öl-Feststoff-Gemisch erhalten werden, wobei es sich um das Produkt **105** mit einer Rohausbeute von 18 % handelte. Es konnten in dem Rohprodukt noch Reste des Cl-HOBts und DICs gefunden werden, welche auch durch eine Umkristallisation nicht weiter entfernt werden konnten

Aus diesem Grund sollte ein weiteres Kupplungsreagenz, das HCTU, getestet werden. Die Dibromidverbindung **93**, Boc-Guanidin **94**, HCTU und DMAP wurden in DMF gelöst und die braune Lösung vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Lösung wurde Eiswasser zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert und getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das noch immer verunreinigte Produkt **105** mit einer Rohausbeute von 20 % erhalten werden.

Da für die Verknüpfung der Bausteine **93** und **94** mittels Kupplungsreagenzien noch nicht die richtigen Reaktionsbedingungen gefunden wurden und die Reaktionen so nicht sonderlich erfolgreich waren, sollte bei einer weiteren Reaktion auf diese verzichtet werden. Es ist literaturbekannt, dass es möglich ist das Guanidin unter sehr harschen Bedingungen über eine Ethylesterposition in das Molekül einzubringen.^[165] Dieses sollte in einer nächsten Reaktion versucht werden. Das Reaktionsschema ist in Abb. 4.61 gezeigt. Bei dieser Umsetzung konnte jedoch kein Produkt erhalten werden, es scheint Zersetzung stattzufinden.

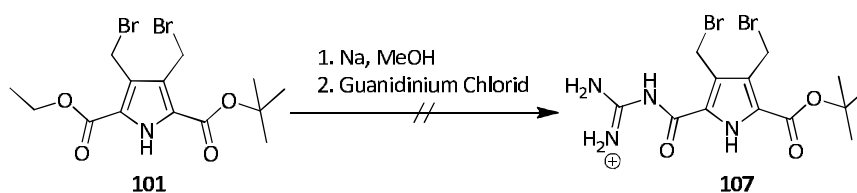


Abb. 4.61 Versuch der Darstellung der Guanidinylnitrogenverbindung **107**.

Es ist anscheinend nicht möglich das Boc-Guanidin und den Dibromidbaustein so miteinander zu verbinden, dass das gewünschte Produkt in einer moderaten Ausbeute entsteht, was möglicherweise an der Reaktivität der Brommethylgruppen liegt. Daher wird ein alternativer Syntheseweg untersucht. Zunächst wird die Vorstufe **99** des Dibromids verwendet und mit dem Boc-Guanidin gekuppelt und im Anschluss soll die Bromierung stattfinden, umso den Baustein **108** zu erhalten.

Im ersten Reaktionsschritt soll die Säure **99** mit Boc-Guanidin und dem Kupplungsreagenz HCTU verbunden werden (vgl. Abb. 4.62).

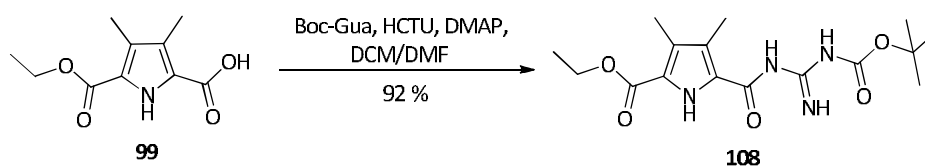


Abb. 4.62 Die Darstellung der gekuppelten Verbindung **108**.

Die Carbonsäure **99**, Boc-Guanidin **94**, HCTU und DMAP wurden in einem Gemisch aus DMF und Dichlormethan (1.6 mL/ 8 mL) suspendiert. Nach ca. fünf Minuten wurde aus der Suspension eine klare rot-orange Lösung, welche fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach der Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **108** als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % erhalten werden.

In einem zweiten Reaktionsschritt sollte dann die Guanidinpyrrolverbindung **108** zu der Dibromidverbindung **105** bromiert werden. Eine allgemeine Darstellung dieser Reaktion ist in Abbildung 4.63 gezeigt.

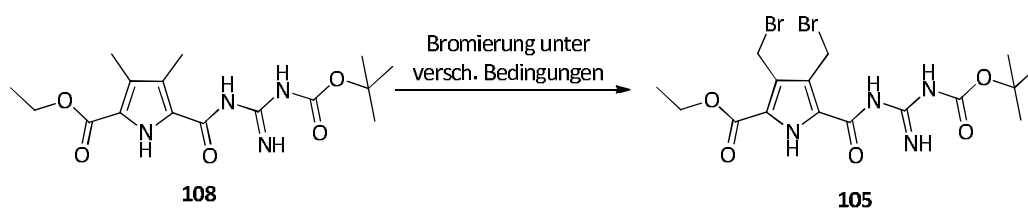


Abb. 4.63 Allgemeine Darstellung der Bromierung der Verbindung **105**.

Die Reaktion wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Reaktionsbedingungen für die Darstellung des Dibromids **105**.

Reaktionsbedingungen	Ausbeute an Produkt
NBS/ AIBN, CCl ₄ , Reflux	5 %
NBS/ AIBN, CCl ₄ , RT	10 %
NBS/ AIBN, CCl ₄ , 0 °C	kein Produkt
NBS, hν, CCl ₄ , 0 °C- RT	kein Produkt

Die Verbindung **108** sollte durch eine NBS-Bromierung zum Molekül **105** umgesetzt werden. Hierzu wurde die Guanidinpyrrolverbindung **108** in Tetrachlormethan gelöst, NBS und eine Spatelspitze AIBN wurden zugegeben, so dass eine orangefarbene Suspension entstand. Diese wurde dann für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Suspension auf 0 °C gekühlt wurde, konnte der Feststoff mittels Filtration von der Lösung getrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden. Hierbei entstand ein gelbes klebriges Öl, welches unzählige Spots auf einer angefertigten DC-Kontrolle aufwies. Es wurde versucht die einzelnen Bestandteile mittels einer Säulenchromatographie zu trennen und das Produkt **105** konnte mit einer Ausbeute von nur 5 % erhalten werden. Da diese Ausbeute synthetisch nicht nützlich ist, wurden modifizierte Reaktionsbedingungen untersucht. Die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur führte lediglich zu einer Steigerung der Ausbeute auf 10 %. Die weitere Absenkung der Temperatur führte dazu, dass kein Umsatz mehr beobachtet wurde.

Als letzte Variante wurde das Molekül **108** in Tetrachlormethan gelöst und die so entstandene orange Lösung auf 0 °C gekühlt. Erst jetzt wurde das NBS zugegeben und die Suspension weiter bei 0 °C gerührt. Die Mischung wurde mit einer 1200 Watt-Lampe bestrahlt und so drei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte auch bei dieser Reaktion kein Produkt erhalten werden.

Da auch diese Variante nicht so geklappt hat wie gewünscht und das Molekül **105** nicht erhalten werden konnte, wurde die Syntheseroute A nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurde versucht, das Zielmolekül **68** über die Syntheseroute B (vgl. Abb. 4.58) herzustellen.

Syntheseroute B

Der komplette retrosynthetische Ansatz für diese Verbindung ist in Abb. 4.64 zusammengefasst.

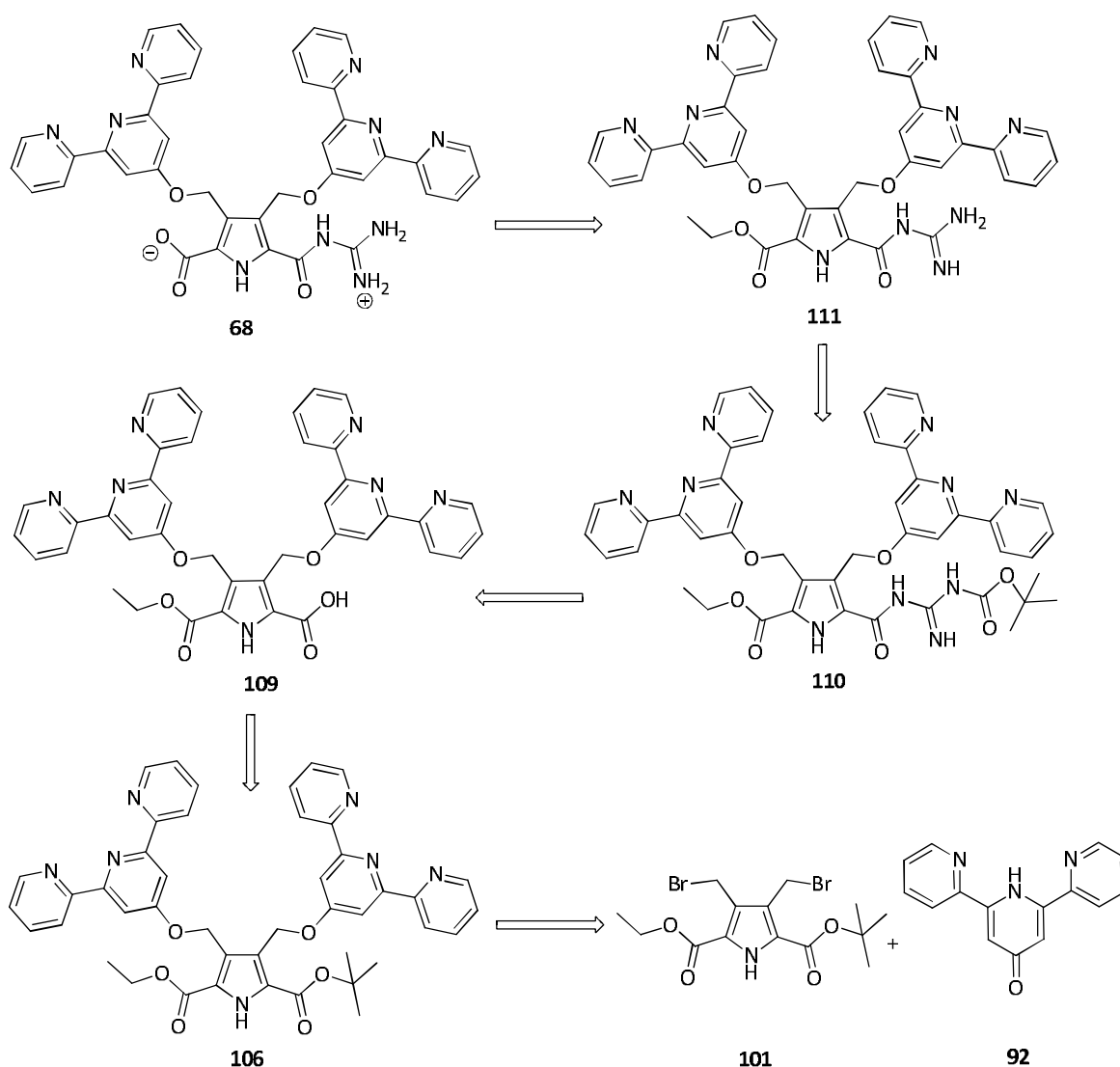


Abb. 4.64 Retrosynthese der Zielverbindung **68**.

Ausgehend von dem Dibromid **101** und dem Terpyridinbaustein **92** kann das Zielmolekül **68** in fünf Stufen erhalten werden. Zuerst wird das Dibromid **101** mit dem Terpyridin **92** mittels einer Substitutionsreaktion zu dem Terpyridinbaustein **106** umgesetzt. Hierbei reagieren die reaktivsten Gruppen zuerst und dies erlaubt später die Einführung der Guanidin-Gruppe. In einer weiteren Reaktion wird die *tert*-Butyl-Schutzgruppe entfernt, so dass die freie Carbonsäure **109** entsteht, welche anschließend mit Boc-Guanidin zu der Terpyridin-Pyrrol-Verbindung **110** umgesetzt wird. Durch die einseitige Entschützung mittels TFA kann der Baustein **111** erhalten werden. In einem letzten Reaktionsschritt wird die Ethylesterschutzgruppe basisch entfernt und durch das Einstellen des pH-Wertes auf pH = 5-7 kann die zwitterionische Zielverbindung **68** erhalten werden.

Um den Ether **106** zu synthetisieren, wurde zunächst das Pyridon **92** mit Natriumhydrid in trockenem THF deprotoniert. Anschließend wurde eine Lösung des Dibromids **101** langsam unter Eisbadkühlung zugetropft. Die gelbe Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, 6 Tage bei dieser Temperatur gerührt und anschließend noch einmal 2.5 Stunden refluxiert. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte ein beiger Feststoff erhalten werden, welcher in wenig DMSO gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wurde. Der beige Niederschlag konnte abfiltriert und getrocknet werden und lieferte so den Diether **106** in einer Ausbeute von 87 % (s. Abb. 4.65). In einer weiteren Reaktion wurde die *tert*-Butyl-Schutzgruppe des Diethers **106** abgespalten (vgl. Abb. 4.65). Hierzu wurde der Diether **106** in einem Gemisch aus Dichlormethan und TFA im Verhältnis 1:1 gelöst und bei Raumtemperatur 12 Tage lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene dunkelrote Feststoff lyophilisiert. Die Carbonsäure **109** konnte so in einer quantitativen Ausbeute als rosa watteartiger Feststoff erhalten werden.

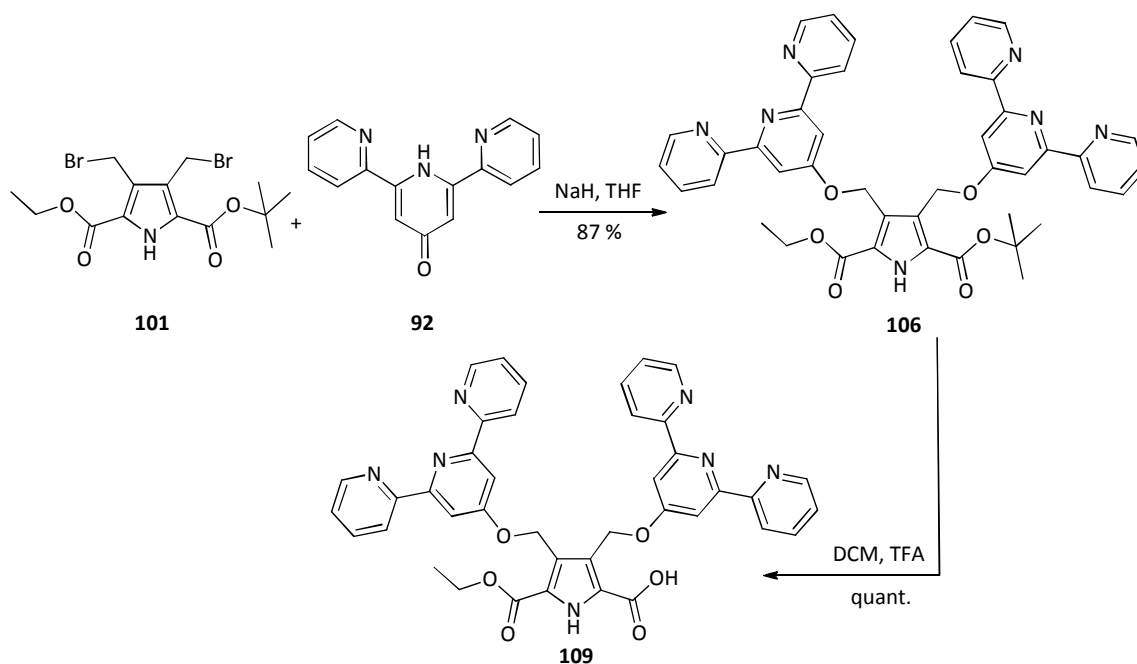


Abb. 4.65 Die Darstellung der Carbonsäure **109**.

Diese Carbonsäure sollte in einem dritten Reaktionsschritt mit dem Boc-Guanidin verbunden werden, um so die geschützte Verbindung **110** zu erhalten. Allgemein ist diese Reaktion in Abbildung 4.66 gezeigt.

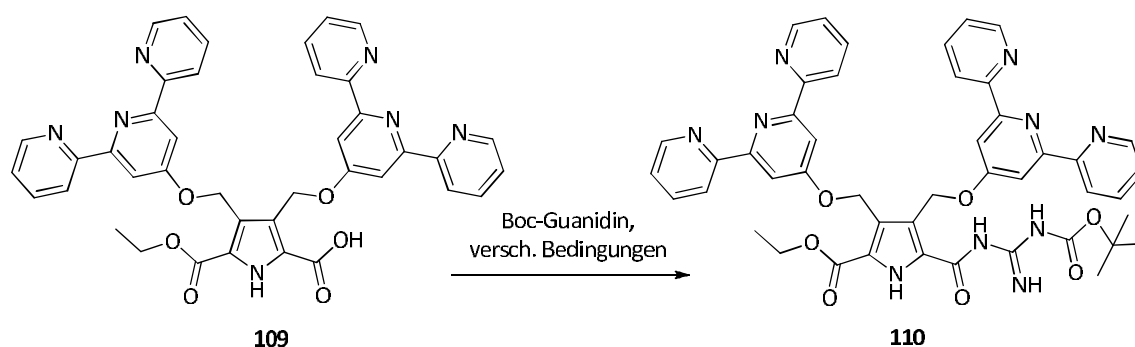


Abb. 4.66 Die allgemeine Darstellung des Boc-Guanidin-Pyrrol-Ethers **110**.

Zur Einführung des Boc-Guanidins in das Molekül wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht.

Tabelle 4.5 Reaktionsbedingungen für die Darstellung des Boc-Guanidin-Pyrrol-Ethers **110**.

Reaktionstyp	Reaktionsbedingungen	Ausbeute an Produkt
Kupplungsreaktion	Cl-HOBt, DIC, NMM, DMF	kein Produkt
Kupplungsreaktion	HATU, Et ₃ N, DMF	kein Produkt
Kupplungsreaktion	PyBOP, NMM, DMF	11 % Rohausbeute
Substitutionsreaktion	1. Na, MeOH 2. Guanidinium Chlorid	kein Produkt
Säurechlorid	1. Thionylchlorid, DMF 2. Boc-Gua, DMF	88 %

Als erstes wurde versucht, die Terpyridinverbindung **110** über eine Kupplungsreaktion darzustellen. Dazu wurde die Carbonsäure **109** mit Boc-Guanidin, Cl-HOBt, DIC und NMM in DMF gelöst, so dass eine dunkel rote Lösung entstand. Diese wurde auf 70 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte ein watteartiger oranger Feststoff erhalten werden. Von diesem wurde eine DC-Kontrolle durchgeführt und es konnten fünf Spots beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt. Es konnten alle fünf Spots isoliert werden, wobei es sich jedoch in keinem Fall um das gewünschte Produkt handelte. Es wurde von allen Fraktionen ein ¹H-NMR angefertigt, wobei bei keiner Fraktion die Signale darauf hinwiesen, dass das gewünschte Produkt entstanden war. Zudem

wurde von jeder Fraktion eine Masse gemessen und auch hier konnte das Produkt in keiner Fraktion gefunden werden.

Aus diesem Grund wurde HATU als alternatives Kupplungsreagenz getestet. Bei dieser Reaktion wurde die Carbonsäure **109** mit HATU und Triethylamin zusammen in DMF gelöst, so dass eine orange Lösung entstand. Diese wurde eine knappe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Boc-Guanidin zugegeben. Die orange Lösung rührte vier Tage bei Raumtemperatur bis ihr Eiswasser zugegeben wurde. Da bei diesem Schritt kein Feststoff entstand, wurde die Mischung mit Chloroform extrahiert. Nach der weiteren Aufarbeitung konnte ein beiger Feststoff erhalten werden. Allerdings konnte auch bei dieser Reaktion das gewünschte Produkt nicht gefunden werden, sondern nur Zersetzungsprodukte.

In einer dritten Kupplungsreaktion wurde PyBOB als Kupplungsreagenz verwendet. Hierzu wurde die Carbonsäure **109** in DMF gelöst und PyBOP wurde zugegeben. Es entstand eine himbeerrote Lösung, zu der NMM zugegeben wurde. Die Lösung änderte direkt ihre Farbe zu dunkelrot. Diese Lösung rührte 30 Minuten lang bei Raumtemperatur, bevor das Boc-Guanidin zugegeben wurde. Diese Reaktionslösung wurde acht Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Lösung Eiswasser zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, getrocknet und mittels einer Säulenchromatographie gereinigt. Es konnte das gewünschte Produkt **110** als eine Mischung aus Produkt und PyBOP-Resten gewonnen werden. Allerdings konnten die letzten PyBOP-Reste auch durch eine weitere Säulenchromatographie nicht entfernt werden und das Rohprodukt konnte nur in ca. 11 % Ausbeute erhalten werden.

Aufgrund der erfolglosen Kupplungsreaktionen wurde auch in diesem Fall die direkte Amidierung des Ethylesters mit Natrium, Methanol und Guanidinium Chlorid versucht (s. Abb. 4.67).

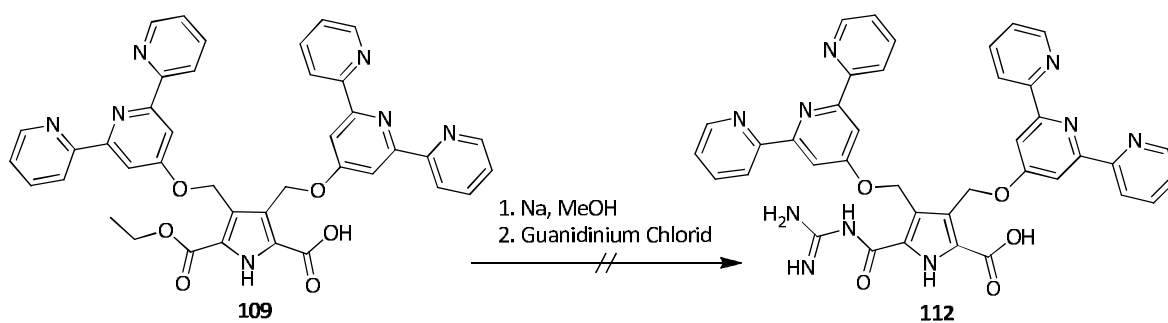


Abb. 4.67 Versuch der Darstellung der Terpyridinverbindung **112**.

Zunächst wurde Natriummethanolat aus reinem Natrium und Methanol hergestellt. Zu dieser klaren farblosen Lösung wurde die Carbonsäure **109** und Guanidinium Chlorid gegeben, so dass eine braune Suspension entstand. Diese wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene braune Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und es konnte eine orange Lösung mit einem leichten Niederschlag erhalten werden. Diese Suspension rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Am nächsten Tag wurde die

erhaltene Lösung auf einen pH-Wert von pH = 5.85 eingestellt. Es konnte ein feiner Niederschlag beobachtet werden, welcher über einen Nylonfilter abfiltriert wurde. So konnte ein brauner Feststoff und eine braune Lösung erhalten werden. Der Feststoff wurde mittels NMR untersucht und zeigte keine Signale der Terpyridineinheiten. Daher konnte ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um das Produkt handelte. Aus diesem Grund wurde die braune Wasserlösung weiter untersucht. Das Wasser wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein lila Feststoff blieb übrig. Dieser wurde mittels NMR untersucht. Es zeigte sich, dass Terpyridinsignale vorhanden waren, jedoch fehlten die CH₂-Signale der CH₂-Gruppen des Pyrrols und auch konnten keine NH-Signale des Guanidins oder des Pyrrols beobachtet werden. Daher wurde zusätzlich noch ein ¹³C-NMR angefertigt, aber auch hier konnten keine Signale des Pyrrols gefunden werden. Es handelt sich bei dem Feststoff also lediglich um eine Terpyridinverbindung ohne den Pyrrolbaustein. Scheinbar sind die Bedingungen dieser Reaktion ungeeignet für die Herstellung von der Verbindung **112**.

Als letztes wurde versucht die Verbindung **110** über ein Säurechlorid herzustellen (s. Abb. 4.68). Dazu wurde die Carbonsäure **109** in DMF gelöst und Thionylchlorid wurde langsam zugegeben. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde über Nacht bei 50 °C gerührt und es konnte eine gelbe Suspension erhalten werden. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene beige Feststoff wurde erneut in DMF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren ein Überschuss an Boc-Guanidin zugegeben und die Suspension wurde langsam zu einer klaren orangen Lösung. Es wurde so lange weiter gerührt, bis eine komplette orange Lösung erhalten wurde. Zu dieser wurde dann Eiswasser gegeben und die Mischung mit Dichlormethan extrahiert. Nach der weiteren Aufarbeitung konnte das Produkt **110** als rosa watteartigen Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % erhalten werden. Durch eine NMR-Analyse konnte gezeigt werden, dass bereits eine teilweise Boc-Entschützung stattgefunden hat. Dies ist im Hinblick auf die nachfolgend durchgeführte vollständige Boc-Entschützung jedoch unproblematisch.

Für die Entschützung wurde das Boc-geschützte Derivat **110** in Dichlormethan gelöst und die gleiche Menge TFA wurde zugegeben. Die so erhaltene orange Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene Rückstand lyophilisiert und das entschützte Guanidin **111** konnte mit einer quantitativen Ausbeute als leicht rosa Feststoff erhalten werden.

Um aus dem Ether **111** die Zielverbindung **68** darzustellen, muss zunächst die vorhandene Ethylester-Schutzgruppen entfernt werden und der pH-Wert auf pH = 5-7 eingestellt werden um das Zwitterion zu generieren (s. Abb. 4.68).

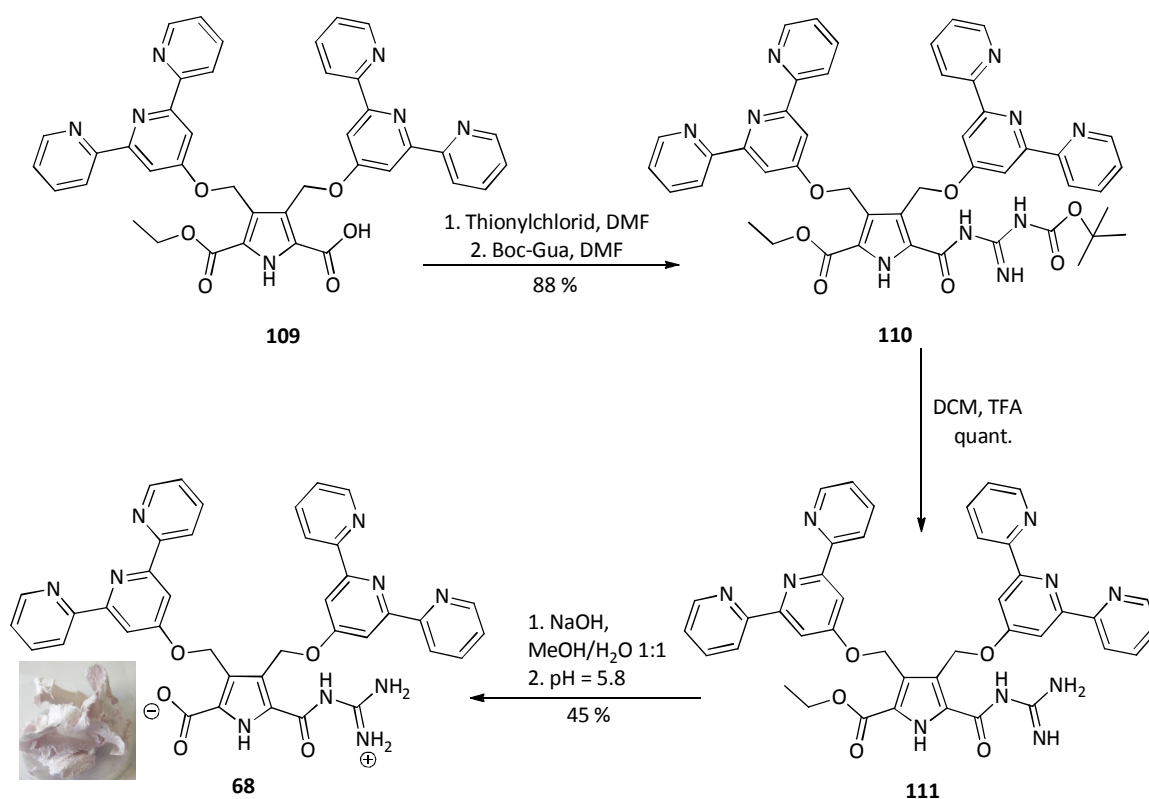


Abb. 4.68 Die Darstellung der Zielverbindung **68** und der Feststoff des Zwitterions.

Der Ether **111** wurde in Methanol gelöst und die gleiche Menge Wasser wurde zugegeben. Zu dieser dunkelroten Lösung wurden 10 Äquivalente fein gemörstertes Natriumhydroxid gegeben und die Farbe änderte sich augenblicklich zu lila. Diese Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene pinke Öl wurde lyophilisiert und der daraus resultierende Feststoff in Methanol gelöst und die gleiche Menge an Wasser wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.81 eingestellt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Entfernung anorganischer Salze wurde der Rückstand in DMSO aufgenommen und die Suspension filtriert. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene rosa Rückstand wurde lyophilisiert. Der Feststoff wurde chromatographisch mittels MPLC gereinigt. Hierbei wurde RP 18 als stationäre Phase verwendet und als mobile Phase wurde ein Gradient von 30 % Methanol, 70 % Wasser und 0.05 % TFA zu 100 % Methanol und 0.05 % TFA über einen Zeitraum von einer Stunde verwendet. Nach der Aufarbeitung der während der MPLC erhaltenen Fraktionen wurde der rosa Feststoff in Methanol gelöst, etwas mehr als das doppelte an Wasser wurde zugefügt und der pH-Wert erneut auf pH = 5.89 eingestellt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde und die Salze, wie schon oben beschrieben, entfernt wurden, konnte das Zwitterion **68** als rosa watteartiger Feststoff (vgl. Abb. 4.68) mit einer Ausbeute von 45 % und einer HPLC-Reinheit von 97 % erhalten werden (s. Anhang Abb. 8.4).

Zur Charakterisierung dieses Feststoffes wurde zunächst ein ^1H -NMR in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen. Hierbei konnten die zu erwartenden Terpyridinsignale im Bereich von 7-9 ppm, sowie ein NH-Signal beobachtet werden (s. Abb. 4.69). Eigentlich sollten noch ein Signal für die CH_2 -Gruppe am Pyrrol und noch weitere drei NH-Signale im Bereich von 9-14 ppm erhalten werden, wobei besonders das Signal bei ca. 14 ppm charakteristisch für die Bildung des Zwitterions ist. Allerdings konnten diese Signale nicht beobachtet werden.

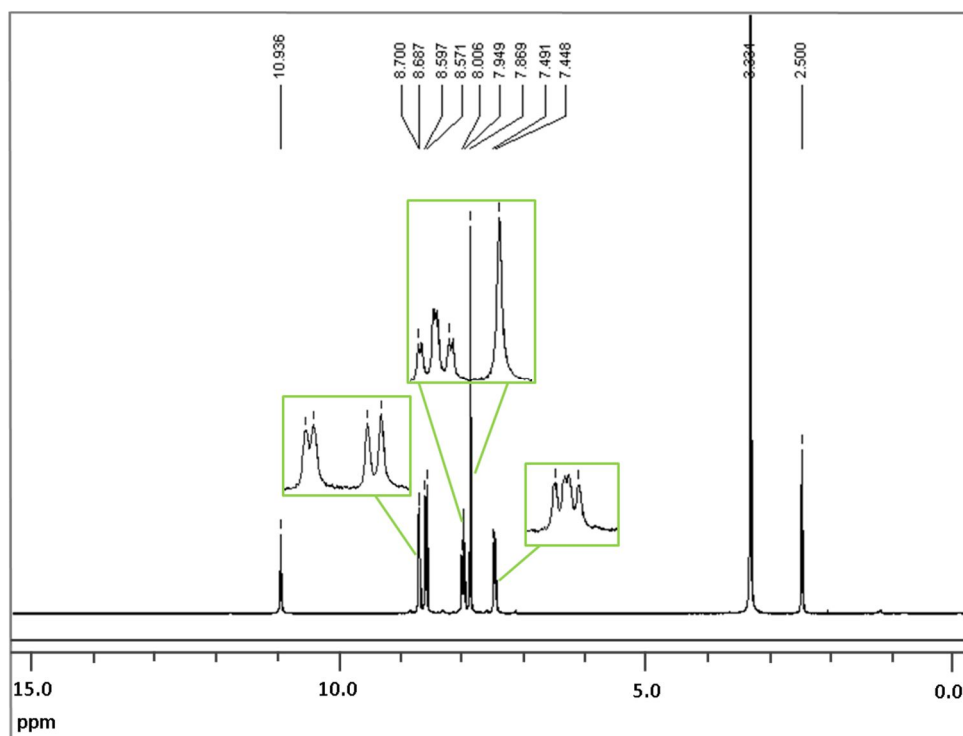


Abb. 4.69 ^1H -NMR der Zielverbindung **68** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz, $c = 7.5 \text{ mM}$ (Der Peak bei 2.5 ppm stellt das Lösungsmittel $\text{DMSO-}d_6$ dar, bei 3.33 ppm befindet sich der Wasserpeak).

Es wurde vermutet, dass die NH-Signale nicht sichtbar waren aufgrund eines vorhandenen H/D -Austauschs oder des falschen pH-Wertes. Aus diesem Grund wurde zunächst der pH-Wert der vermessenen Lösung überprüft und erneut auf $\text{pH} = 5.9$ eingestellt. Allerdings konnten auch so keine NH-Signale erhalten werden. Es wurden daher noch verschiedene pH-Werte ($\text{pH} = 5.98$, 6.11 und 6.94) überprüft um herauszufinden ob eventuell ein höherer pH-Wert benötigt wird damit sich bei dieser Verbindung das gewünschte Zwitterion ausbildet. Jedoch konnten auch hier nur Spektren erhalten werden, die dem in Abb. 4.68 gezeigten Spektrum sehr ähnelt und keine NH-Signale bei 12-15 ppm zeigten (s. Anhang Abb. 8.9). Da das Wassersignal, welches in dem Spektrum in Abb. 4.69 gezeigt ist, sehr groß ist wurde das $\text{DMSO-}d_6$ getrocknet und die Substanz erneut vermessen. Aber auch so konnten die fehlenden NH-Signale nicht erhalten werden. Somit kann vermutet werden, dass weder ein vorhandener H/D -Austausch noch ein falscher pH-Wert die Ursache dafür sind, dass die NH-Signale nicht beobachtet werden konnten.

Die Analyse mittels ^{13}C -NMR und MALDI-MS belegten jedoch die Bildung des Zielproduktes **68**. Das ^{13}C -NMR ist in Abb. 4.70 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass alle Kohlenstoffatome, die benötigt

werden, vorhanden sind. Die Signale für die CH₂-Gruppen liegen bei 69 ppm und konnten mittels eines DEPT-135 genau zugeordnet werden. Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome des Pyrrols (in Abb. 4.70 in grün dargestellt) befinden sich bei 116, 117, 149 und 151 ppm. Des Weiteren können auch die quartären C=O- und C-N-Kohlenstoffatome zugeordnet werden. Die Signale der CH-Gruppen der Terpyridineinheiten können bei 110, 123, 126, 142 und 146 ppm gefunden werden und auch die quartären Kohlenstoffatome der Terpyridineinheiten sind vorhanden (in Abb. 4.70 orange dargestellt).

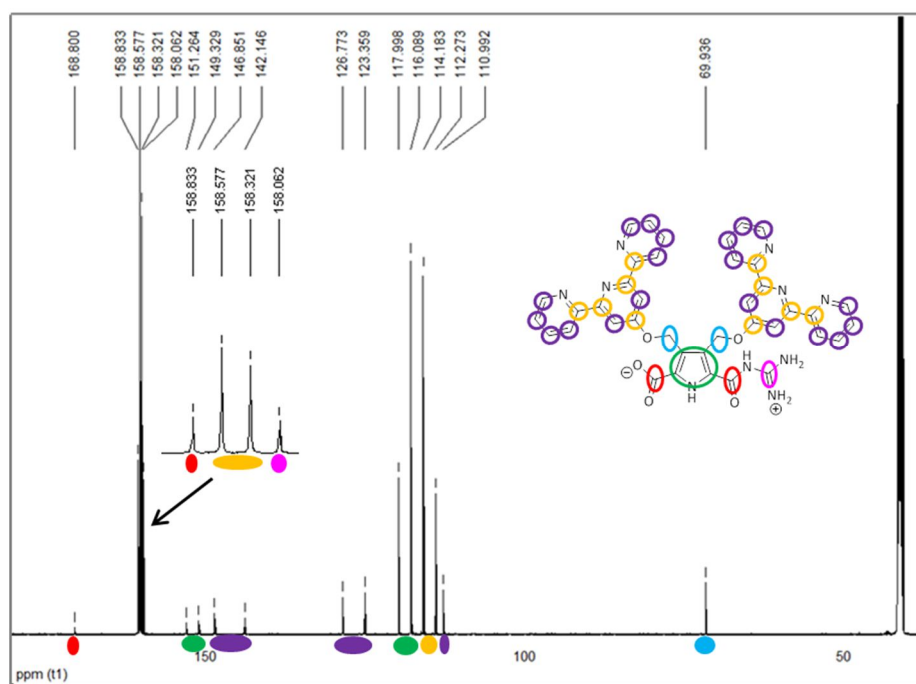


Abb. 4.70 ¹³C-NMR der Zielverbindung **68** (DMSO-d₆, 150 MHz, c = 7.5 mM).

Zudem wurde die gewünschte Verbindung **68** per MALDI-MS in protonierter Form als TFA-Salz unter Verwendung einer DHB-Matrix nachgewiesen (s. Abb. 4.71).

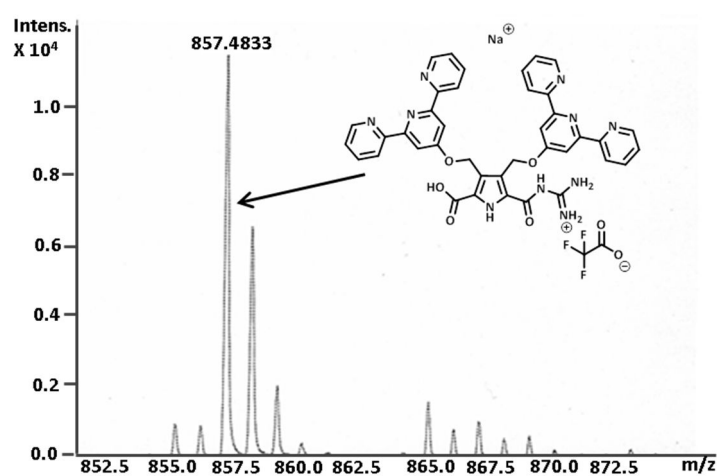


Abb. 4.71 MALDI der Zielverbindung **68** in protonierter Form als TFA-Salz.

Anhand dieser Messungen kann bestätigt werden, dass die Zielverbindung **68** erfolgreich synthetisiert werden konnte, auch wenn im ^1H -NMR keine zwitterionischen NH-Signale vorhanden sind. Warum diese nicht zu finden sind, konnte bis jetzt nicht geklärt werden.

4.3.2 Darstellung und Analyse eines 3D-metall-supramolekularen Polymers

Um aus der Zielverbindung **68** ein Polymer herzustellen, wurde das Zwitterion **68** in trockenem DMSO gelöst und eine frisch hergestellte Eisen(II)chlorid-Lösung (1.2 Äquivalente) in trockenem DMSO wurde zugegeben. Die farblose Lösung färbte sich nach der Zugabe direkt dunkel violett und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das DMSO unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **113** konnte als dunkel violetter metallisch schimmernder Feststoff in einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.

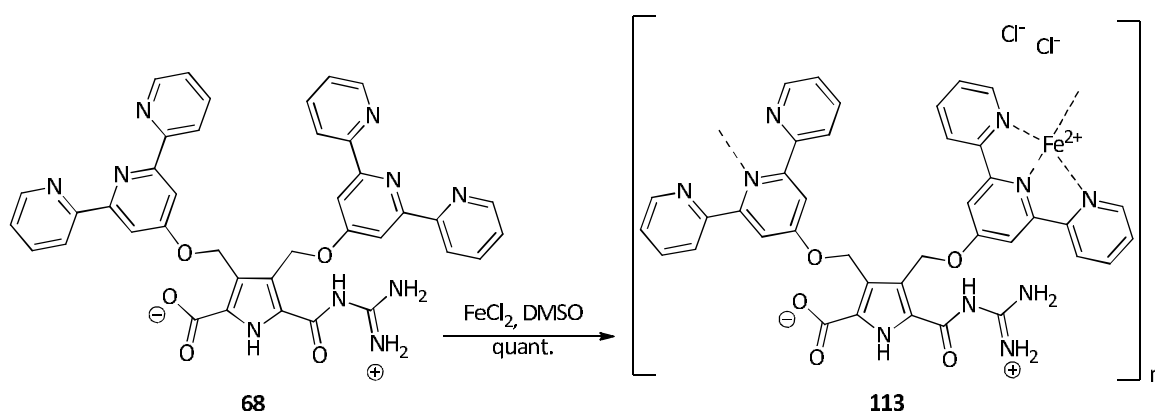


Abb. 4.72 Die Darstellung des Polymers **113**.

Zur Charakterisierung dieses Metallopolymers **113** wurde ein ^1H -NMR in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen. Wie in Abb. 4.73 zu sehen ist, sind die Aufspaltungen der Terpyridinprotonen nicht mehr scharf zu erkennen, wie bei dem Zwitterion **68** alleine (vgl. Abb. 4.69). Es können nur noch breite Singulets beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.1.2). Des Weiteren kann eine signifikante Signalverschiebung der Terpyridinprotonen in Position 6,6'' bei dem Metallopolymer beobachtet werden. Es findet eine starke Hochfeldverschiebung statt. So sind die Protonen 6,6'' in der Verbindung **68** bei 8.46 ppm zu finden, bei dem Metallopolymer **113** jedoch bei 7.22 ppm. Bei 3.53 ppm ist zudem ein großes Signal zu erkennen, welches nach oben hin sehr spitz zuläuft und zudem eine Schulter aufweist. Es handelt sich hierbei um den Wasserpeak der normalerweise bei 3.33 ppm zu beobachten ist, welcher jedoch das Signal der Protonen der CH_2 -Gruppen zu überlagern scheint. Daher ist auch die Tieffeldverschiebung zu erklären.

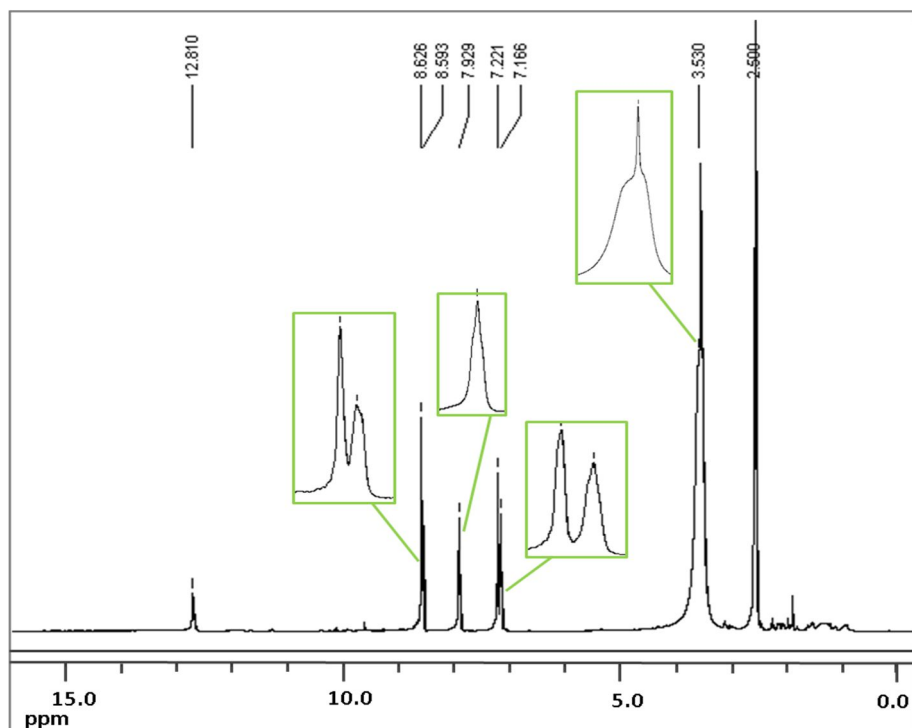


Abb. 4.73 ^1H -NMR des Metallopolymers **113** in DMSO-d_6 , 300 MHz, $c = 7.5 \text{ mM}$. (Das Signal bei 2.5 ppm stellt das Lösungsmittel DMSO-d_6 dar, bei 3.53 ppm befindet sich das Signal des Wassers welches die CH_2 -Gruppen überlagert).

Da dieses Molekül genau wie die bereits beschriebenen Moleküle **69** und **70** über eine zwitterionische Bindungsstelle und zwei Metall-Ligand-Wechselwirkungen verfügt, wird vermutet, dass auch dieses Molekül nach der Zugabe von Fe^{2+} verzweigte 3D-Polymere ausbilden kann. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde von einer 1mM Lösung des Metallopolymers in DMSO AFM-Messungen durchgeführt. Hierbei konnten verzweigte Strukturen beobachtet werden, bei denen es sich um die gewünschten 3D-Polymere handelt (s. Abb. 4.74).

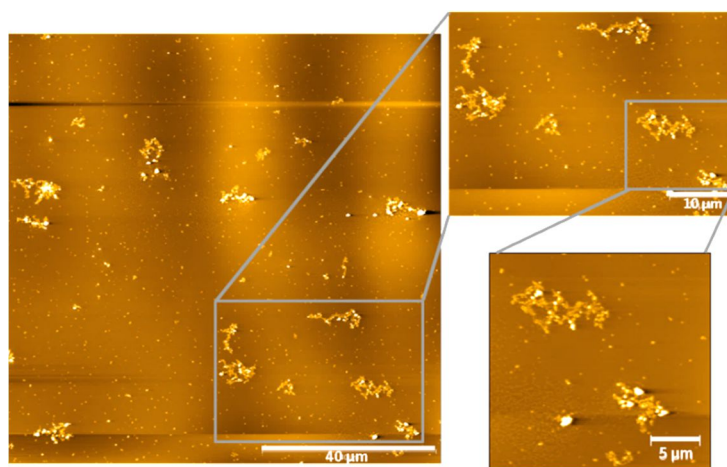


Abb. 4.74 AFM-Aufnahmen des Metallopolymers **113** bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO, gemessen auf Mica.

Die erhaltenen Aggregate weisen eine Länge von ca. 5-10 μm auf, besitzen eine Höhe von 3-5 nm und ähneln in ihrer Anordnung den Aggregaten des Systems **91** (vgl. **Kapitel 4.2.2**).

Auch bei diesem System soll geprüft werden, ob es durch verschiedene externe Stimuli reversibel geschaltet werden kann. Dieses wird im nächsten Kapitel näher diskutiert.

4.3.2.1 Schaltbarkeit des Polymers

Um zu überprüfen ob das System **113**, genau wie die vorangegangenen Systeme **85** und **91**, reversibel durch verschiedene Stimuli geschaltet werden kann, wurden verschiedene Tests und Messungen durchgeführt. So wurde das System mittels AFM- und Viskositäts-Messungen auf sein Aggregationsverhalten untersucht, nachdem Säure und Base zugesetzt wurden. Des Weiteren sollte das Verhalten des Systems bei verschiedenen Konzentrationen studiert werden. Hierzu wurden ebenfalls AFM- und Viskositätsmessungen herangezogen. Zusätzlich wurden noch Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt.

Änderung des pH-Wertes

Zunächst soll das System auf die Schaltbarkeit mittels pH-Änderung hin untersucht und beschrieben werden. Hierzu wurden die Lösungen des reinen Polymers **113**, des Polymers nach der Zugabe von TFA (10 Äq.) und des Polymers nach der Zugabe von Et_3N bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO mit der Hilfe von AFM-Experimenten untersucht. Die jeweiligen Lösungen wurden mittels eines spin-coating-Verfahrens (4 Minuten bei 60 rps) auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche aufgetragen und direkt vermessen. Die erhaltenen Bilder sind in Abb. 4.75 zusammengefasst.

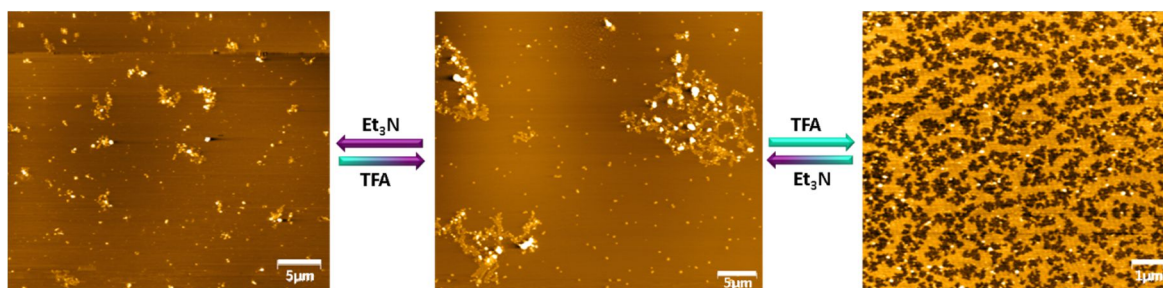


Abb. 4.75 Schaltbarkeit des Systems **113**. AFM-Aufnahme in DMSO, $c = 1 \text{ mM}$, gemessen auf Mica. Links: das System nach der Zugabe von Et_3N , Mitte: das 3D-Polymer am Anfang und nach der Rückgewinnung, Rechts: das System nach der Zugabe von TFA.

Hierbei ist zu beachten, dass bei dem linken und dem mittleren Bild die hellen Stellen die Strukturen darstellen und bei dem rechten Bild sind die dunklen Stellen die Strukturen. Vermisst man das reine Polymer **113**, so erhält man die verzweigten Polymerstrukturen wie sie in Abb. 4.75 Mitte gezeigt sind. Fügt man der Lösung vor dem Spincoaten Triethylamin zu, wird die zwitterionische Einheit deprotoniert und die verzweigte Polymerstruktur wird aufgebrochen. Es können nun kleinere Strukturen erhalten werden (s. Abb. 4.75 links). Vermutlich handelt es sich hierbei um lineare Aggregate, die sich auf der Mica-Oberfläche zu kleineren Knäulen anordnen. Fügt man diesem System nun die gleiche Menge an TFA zu, so wird das zwitterionische System wieder ausgebildet und die verzweigten Polymere können zurück gewonnen werden. Erhöht man die Menge an TFA, erhält man das entsprechende Guanidinium-Kation. Hieraus resultieren dann die in Abb. 4.75 rechts gezeigten Strukturen, bei denen es sich um lineare Aggregate handelt, die sich auf der Oberfläche zusammenknäulen. Nach der erneuten Neutralisation mit Et₃N können die verzweigten Strukturen zurück erhalten werden. Dieses System ist somit, genau wie die Systeme **85** und **91** reversibel sowohl durch Säure, wie auch durch Base schaltbar.

Dieses Verhalten wurde zusätzlich mit Hilfe von Viskositätsmessungen einer Lösung von **113** (40 mM in DMSO) untersucht. Es wurde hierbei die Viskosität des Metallopolymers und jeweils nach der Zugabe von TFA und Et₃N bestimmt. Das verzweigte 3D-Polymer besitzt eine relative Viskosität von 1.42 (s. Abb.4.76).

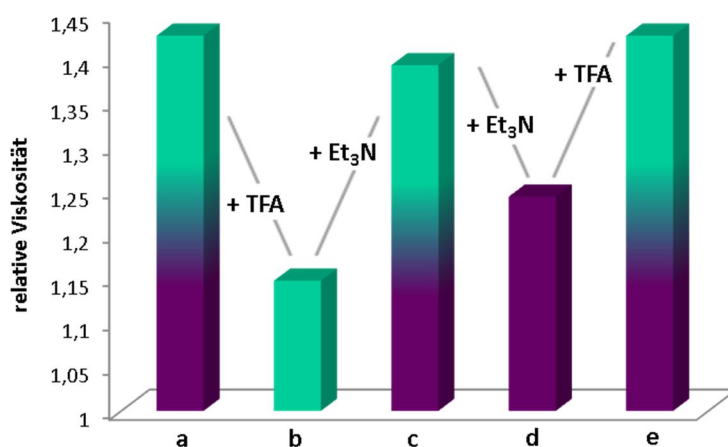


Abb. 4.76 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des 3D-Polymers **113** ($c = 40 \text{ mM}$ in DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an TFA und Triethylamin.

Wird dem System TFA zugesetzt verringert sich die relative Viskosität auf 1.14. Nach der Zugabe der gleichen Menge an Base kann eine relative Viskosität von 1.39 erhalten werden, was nahezu der Ausgangsviskosität entspricht. Wird dem System ein Überschuss an Base zugesetzt, verringert sich die Viskosität auf einen Wert von 1.24 (s. Abb. 4.76), was nicht ganz dem Wert von 1.14 im kationischen Zustand entspricht. Eigentlich wurde erwartet, dass die Viskositäten nahezu ähnlich sind, da sich die gebildeten Strukturen nur in ihrer Ladung voneinander unterscheiden. Dieses könnte damit erklärt werden, dass die Probe eventuell zu früh gemessen wurde. Allerdings wurde

dieser Zustand nicht genau untersucht. Nach der Zugabe der Base braucht das System etwas Zeit, bis sich das komplette verzweigte System in ein lineares System umwandelt. Wenn die Messung zu früh durchgeführt wurde, liegt eine Mischung des verzweigten und des linearen Systems vor. Somit würde die relative Viskosität dann niedriger sein als die des reinen verzweigten Polymers, aber auch höher wie des kompletten linearen Systems. Durch die Zugabe von TFA kann dann wieder der Ausgangswert von 1.42 zurück erhalten werden. Das Zwitterion wurde wieder ausgebildet und das 3D-Polymer bildet sich erneut aus. Es ist somit also auch bei diesem System möglich, das Polymer gezielt, sowohl durch Säure als auch durch Base, reversibel und mehrfach zwischeneinem 3D-Polymer und einem linearen Polymer hin und her zu schalten.

Auch dieses System kann mittels HEEDTA an der Metall-Ligand-Wechselwirkung reversibel geschaltet werden. Dieses wurde, wie schon bei dem System **85** beschrieben (vgl. **Kapitel 4.2.2.1**) überprüft.

Konzentrationsabhängigkeit

Der nächste Punkt, der untersucht werden sollte, war das Verhalten des Systems auf die Änderung der Konzentration. Hierzu wurde eine 0.1 mM-Lösung des 3D-Polymers **113** in DMSO mittels AFM-Messungen untersucht. Es zeigte sich, dass bei so einer geringen Konzentration kleine runde Strukturen zu beobachten waren, die eine Höhe von ca. 1.6 nm aufweisen (s. Abb. 4.77).

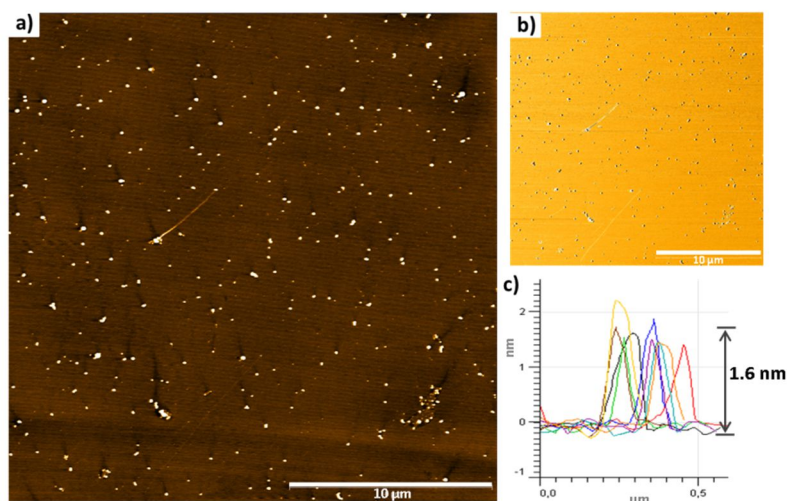


Abb. 4.77 AFM-Messung des 3D-Polymers **113** bei $c = 0.1$ mM in DMSO auf Mica. a) das Höhenbild, b) das dazugehörige Phasenbild und c) die Höhe von vermessenen Partikeln in nm.

Anhand der Phasenbilder ist auch bei diesen System zu erkennen, dass es sich bei den gebildeten Strukturen nicht um Vesikel handelt, da hierfür der charakteristische Halo um die Strukturen fehlt. Daher wird angenommen, dass es sich bei diesen Strukturen um Container handelt, wie sie auch schon bei den Systemen **85** und **91** gefunden wurden.

Um genauer sagen zu können ob die gefundenen Höhenprofile der runden Strukturen im AFM zu den vermuteten Container-Strukturen passen, wurden Kraftfeld-Rechnungen für solche cyclischen hexameren Container-Strukturen von Wilhelm Sicking angefertigt. Die dabei gefundene Minimumstruktur zeigte, dass es auch bei diesem System möglich ist, solche Container-Strukturen auszubilden. Die Abmessungen dieser Container zeigten auch, dass sie in der gleichen Größenordnung liegen wie die gefundenen Abmessungen in den AFM- Aufnahmen. So konnte bei den berechneten Container-Strukturen eine Höhe von ungefähr 1.4 nm und einen Durchmesser von ungefähr 2 nm gefunden werden.

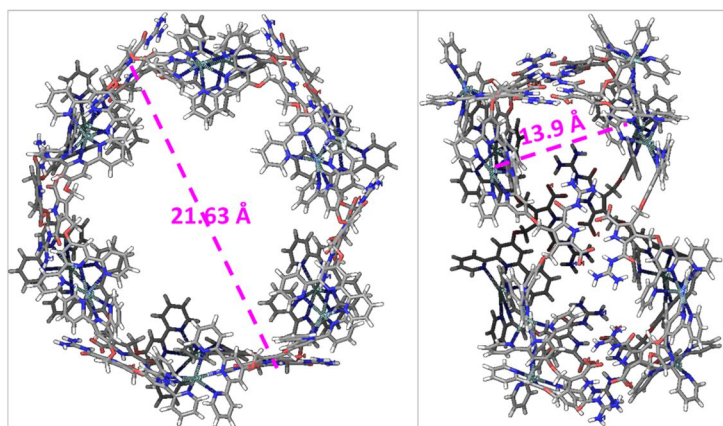


Abb. 4.78 Kraftfeld-Rechnung der cyclischen hexameren Container-Struktur des Moleküls **113**.

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei niedrigen Konzentrationen solche Container-Strukturen vorhanden sind. Bei höheren Konzentrationen lassen sich dann jedoch die verzweigten Polymere wieder finden (s. Abb. 4.74). Diese Änderung des Aggregationszustandes sollte sich auch in der Viskosität widerspiegeln. Daher wurden die Viskositäten des positiv geladenen Monomers, des Zwitterions **68**, des positiv geladenen linearen Polymers und des verzweigten 3D-Polymers **113** in DMSO bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

Wie aus Abb. 4.79 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Viskositäten dieser vier Aggregationszustände bis zu einer Konzentration von $c = 20$ mM nur geringfügig. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Viskositäten der Polymere etwas höher liegen (bei 1.24 bzw. 1.22), als die Viskositäten des Monomers (1.10) und des Zwitterions (1.13). Schaut man sich nun die Kurven des Monomers und des Zwitterions genauer an, ist zu erkennen, dass bei beiden die Viskositäten bis zu einer Konzentration von $c = 90$ mM nur auf 1.29 bzw. 1.38 ansteigen. Die polymeren Strukturen hingegen zeigen ab einer Konzentration von 20 mM einen Anstieg der relativen Viskosität, wobei die Viskosität des verzweigten Polymers deutlich über der des linearen Polymers liegt. Die relative Viskosität des linearen Polymers liegt oberhalb der des Monomers und des Zwitterions. So beträgt die Viskosität bei 20 mM 1.24 und steigt auf 1.70 bei einer Konzentration von 90 mM an. Im Vergleich dazu steigt die Viskosität des verzweigten Polymers sehr viel stärker an. So ist eine Zunahme von 0.59 zwischen einer Konzentration von 20 mM bis zu einer Konzentration von 60 mM zu erkennen. Ab einer Konzentration von 60 mM erfolgt jedoch ein deutlich stärkerer Anstieg der relativen Viskosität von 1.81 auf 4.02 bei einer Konzentration von

90 mM. Dieses ist mit der starken Verzweigung des Polymers zu erklären. Es ist somit zu erkennen, dass das verzweigte Polymer mit Abstand die höchste relative Viskosität aufweist (ab einer Konzentration von 60 mM) und somit auch die größten Aggregate vorhanden sind.

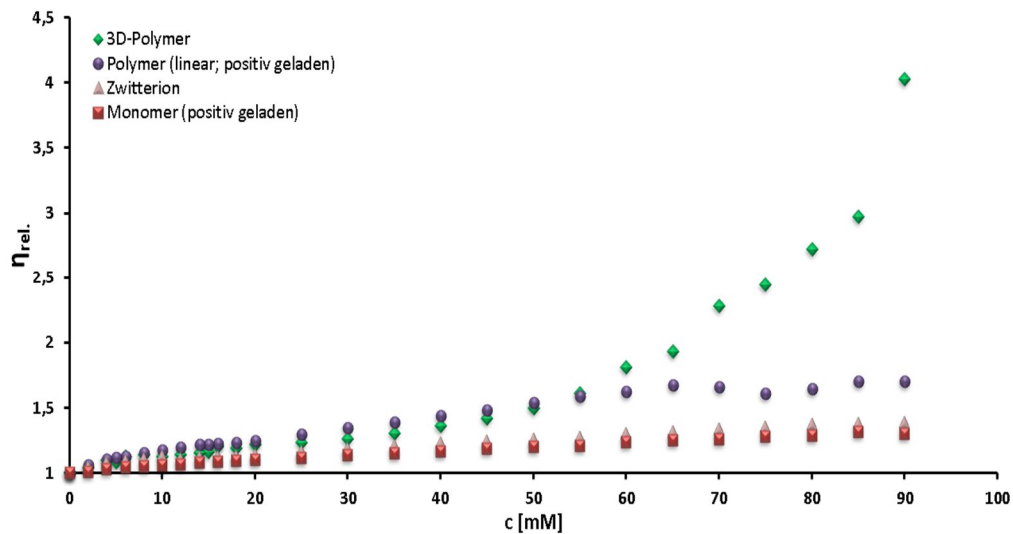


Abb. 4.79 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem positiv geladenen Monomer, dem Zwitterion **68**, dem positiv geladenen linearen Polymer und dem 3D-Polymer **113** in DMSO.

Um nähere Informationen über einen vorliegenden Polymerisationsmechanismus des 3D-Polymers zu erhalten, wird die spezifische Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration in einem doppelt logarithmischen Diagramm aufgetragen. (s. Abb. 4.80).

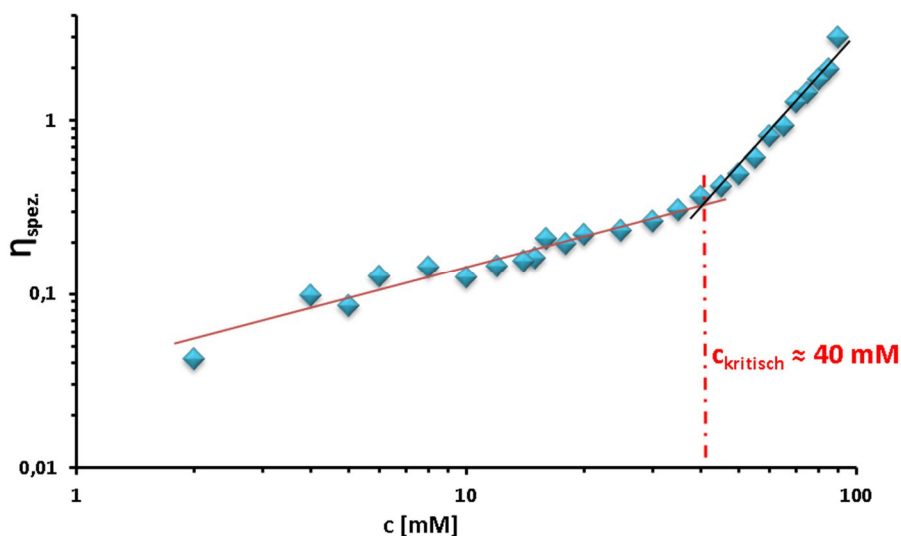


Abb. 4.80 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymers.

Hierbei kann eine Kurve erhalten werden die zwei verschiedene Steigungen von 0.62 und 2.56 aufweist. Somit kann aus diesem Graphen eine kritische Konzentration von $c_{\text{kritisch}} \approx 40 \text{ mM}$ abgelesen werden.

ermittelt werden. Der Messwert bei $c = 90 \text{ mM}$ fällt jedoch aus der Ausgleichsgeraden heraus und es könnte hier eine weitere kritische Konzentration vorliegen. Vielleicht handelt es sich hierbei allerdings auch nur um einen Messfehler. Da die Probe nicht bei höheren Konzentrationen vermessen werden konnte, da sie zu viskos war, kann nicht genau geklärt werden, ob hier eine weitere kritische Konzentration vorliegt. Daher wird dieser Messwert in der nachfolgenden Betrachtung vernachlässigt. Es ist allerdings zu erkennen, dass auch dieses System einem Ring-Ketten-Mechanismus unterliegt.

Vernachlässigt man den Messwert bei $c = 90 \text{ mM}$ erhält man einen Graphen welcher nur eine kritische Konzentration aufweist, im Gegensatz zu den bisher diskutierten Systemen (vgl. **Kapitel 4.1.3**, Seite 86 und **Kapitel 4.2.2.1**, Seite 106) welche beide zwei kritische Konzentrationen aufwiesen. Somit bildet das System **113**, anders als die Systeme **85** und **91**, anscheinend keine intermediären Aggregate. In den zwei hier vorliegenden Konzentrationsbereichen lassen sich vermutlich unterschiedliche Aggregationszustände des Systems finden. Es wird vermutet, dass unterhalb der kritischen Konzentration bis zu einer Konzentration von $\approx 40 \text{ mM}$ vorwiegend cyclische Container-Strukturen vorliegen. Oberhalb dieser kritischen Konzentration werden dann vermutlich direkt die vernetzten 3D-Polymer-Strukturen ausgebildet. Vergleicht man die kritischen Konzentrationen der drei Systeme **85**, **91** und **113** miteinander, so ist zu erkennen, dass die kritische Konzentration des Systems **113** mit $c_{\text{kritisch}} \approx 40 \text{ mM}$ deutlich höher liegt als die jeweils erste kritische Konzentration der anderen beiden Systeme. Bei dem System **85** liegt $c_{1\text{kritisch}}$ bei $\approx 14 \text{ mM}$ und bei dem System **91** ist $c_{1\text{kritisch}}$ bei $\approx 5 \text{ mM}$ zu finden. Dieses deutet darauf hin, dass bei dem System **113** deutlich länger die cyclischen Systeme vorliegen als bei den beiden anderen Systemen **85** und **91**. Interessant ist auch, dass bei dem System **113** ab $\approx 40 \text{ mM}$ die verzweigten 3D-Polymere vorliegen, wohingegen bei dem System **91** diese schon ab einer Konzentration von $\approx 26 \text{ mM}$ zu finden sind und bei dem System **85** erst ab $\approx 50 \text{ mM}$. Somit zeigt sich ein komplett unterschiedliches Aggregationsverhalten dieser drei Systeme, obwohl diese jeweils über zwei Terpyridineinheiten und eine zwitterionische Bindungsstelle verfügen.

Da es bei dem System **85** möglich war, bei hohen Konzentrationen ($c = 135 \text{ mM}$) ein Gel zu erhalten, sollte dieses auch bei diesem System hier überprüft werden. Allerdings war es nicht möglich bei einer Konzentrationen von $c = 135 \text{ mM}$ ein Gel zu erhalten. Auch weit oberhalb dieser Konzentration konnte die Bildung eines Gels nicht beobachtet werden. Es kann nur eine dunkel violette Lösung des verzweigten 3D-Polymers erhalten werden (s. Abb. 4.81).

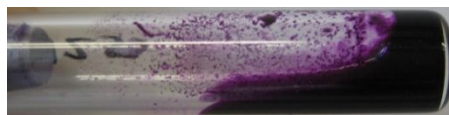


Abb. 4.81 Das 3D-Polymer bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$.

Auch hier kann das Fehlen der Amidbindung und damit das Fehlen von zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen, genau wie bei dem System **91**, als Ursache für die beobachteten Unterschiede zwischen den Systemen **113** und **85** angenommen werden.

Allgemein kann jedoch festgehalten werden, dass es möglich ist auch das System **68** reversibel zwischen kleinen Monomeren, Dimeren, cyclischen hexameren Container-Strukturen, linearen Polymeren und verzweigten 3D-Polymeren durch verschiedenste Einflüsse zu schalten (vgl. hierzu auch Abb. 4.51). Es ist allerdings nicht möglich, bei hohen Konzentrationen ein Gel mit diesem System herzustellen. Daher sollten noch weitere Verbindungen hergestellt werden, welche über Amidgruppen verfügen, um zu überprüfen ob diese Systeme die Fähigkeit besitzen ein Metallogel auszubilden. Dieses soll im nächsten Kapitel genauer Diskutiert werden.

4.4 DARSTELLUNG, UNTERSUCHUNG UND VERGLEICH DER FLEXIBLEN SYSTEME 66 UND 67

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, ein Y-förmiges System mit zwei verschiedenen orthogonalen Wechselwirkungen darzustellen. Bis jetzt verfügten alle gezeigten Systeme über zwei Terpyridineinheiten und eine zwitterionische Bindungsstelle. Interessant wäre jedoch auch zu wissen wie sich ein System verhält, das über zwei zwitterionische Bindungsstellen und nur eine Terpyridineinheit verfügt und wie sich solch ein Molekül in seinem Aggregationsverhalten zu einem System unterscheidet, welches zwei Terpyridineinheiten und eine zwitterionische Bindungsstelle aufweist. Aus diesem Grund wurden die zwei Moleküle **66** und **67** synthetisiert, die den gleichen Linker **114** als Zentrum aufweisen, sowie den gleichen Terpyridinbaustein **115** und die gleiche zwitterionische Einheit **59**.

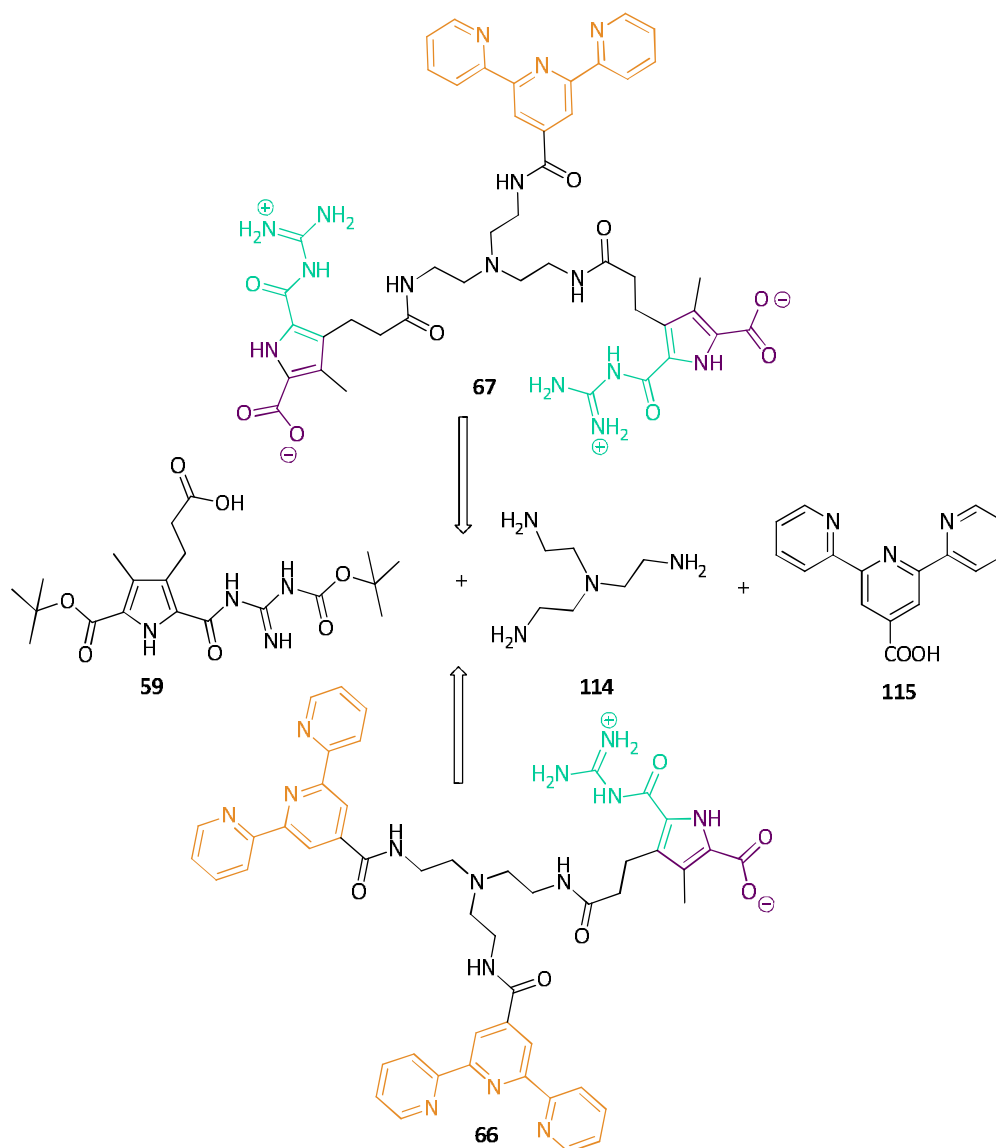


Abb. 4.82 Retrosynthese der Zielverbindungen **66** und **67**.

Als Linker wurde für diese Zielverbindungen Tris-(2-aminoethyl)-amin (TAEA) **114** verwendet. Hierbei handelt es sich um einen flexiblen Linker, der jedoch nicht zu lange Arme aufweist, damit eine intramolekulare Aggregation der Einheiten verhindert wird. Dieses wurde auch mittels DFT-Kalkulationen untersucht welche von Wilhelm Sicking angefertigt wurden. Die erhaltenen Werte gelten für Moleküle in der Gasphase. Es konnte bei der Zielverbindung **67** festgestellt werden, dass die zwitterionischen Einheiten intramolekular Dimere ausbilden kann, wobei eine Energie von -4237 kJ/mol entsteht. Die so erhaltene Struktur ist etwas gespannt (s. Abb.4.83). Der freiwerdende Energiegehalt bei einer intermolekularen Dimerisierung dieses Systems liegt in der Gasphase bei -4212 kJ/mol (2 x -2106 kJ/mol). Vergleicht man die erhaltenen Energien so ist zu erkennen, dass die intermolekulare Dimerisierung dieser Einheiten bevorzugt werden (s. Abb.4.83).

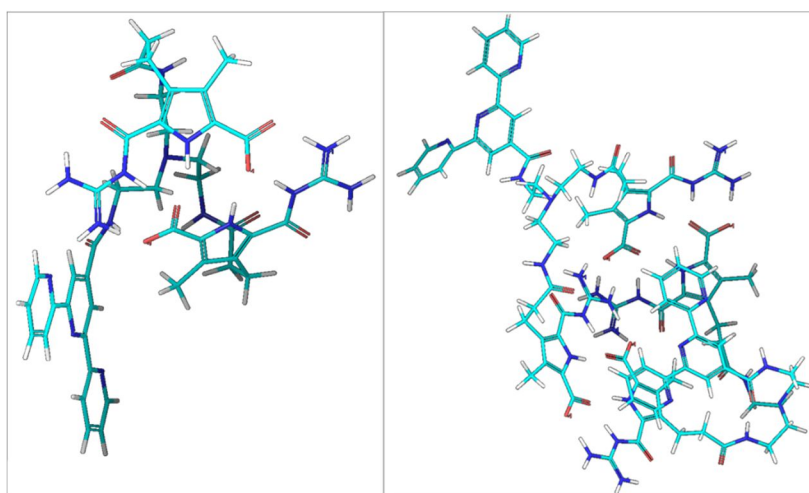


Abb. 4.83 DFT-Kalkulation der intramolekularen Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten der Zielverbindung **67** (links) und der intermolekularen Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten (rechts).

Des Weiteren wurde auch das Komplexierungsverhalten der Terpyridineinheiten mittels DFT-Kalkulationen untersucht (s. Abb. 4.84). Hierbei konnte gezeigt werden, dass der TAEA-Linker in der Verbindung **66** zu kurz ist, um eine intramolekulare Verbindung dieser Einheit zu erhalten.

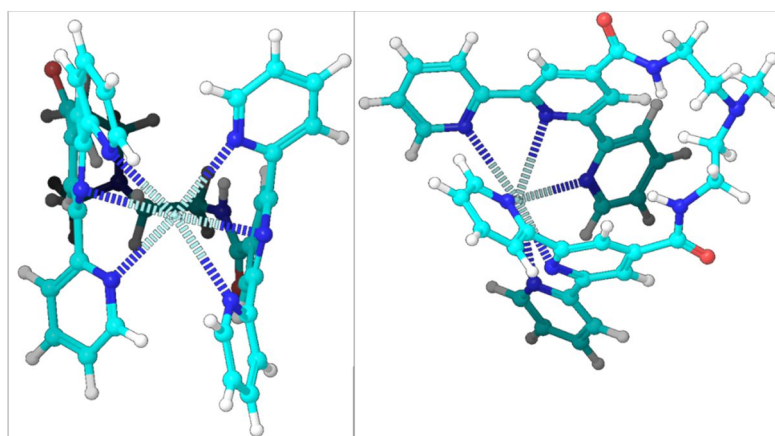


Abb. 4.84 DFT-Kalkulation der intramolekularen Komplexierung der Terpyridineinheiten in der Verbindung **66**.

Normalerweise stehen die beiden Terpyridineinheiten nach der Komplexierung eines Metalls orthogonal zu einander. Dieses ist bei der intramolekularen Verknüpfung nicht der Fall, weswegen in diesem Fall eine intermolekulare Komplexierung stark bevorzugt wird.

Dieses Kapitel wird in drei Unterkapitel geteilt. Zuerst wird die Synthese und Charakterisierung des Zielmoleküls **67** beschrieben. Im Anschluss daran soll das Aggregationsverhalten des Systems mittels physikalisch-chemischer Methoden im Detail besprochen werden. Im zweiten Unterkapitel wird dann das Zielmolekül **66** auf gleiche Art und Weise beschrieben, bis dann schließlich im dritten Unterkapitel eine Gegenüberstellung der beiden Zielverbindungen und ihres Aggregationsverhaltens dargestellt wird.

4.4.1 Synthese, Charakterisierung und Aggregationsverhalten der Zielverbindung 67

In diesem Unterkapitel soll die Zielverbindung **67** beschrieben und diskutiert werden. Zuerst wird die Synthese und Charakterisierung der Zielverbindung genauestens dargestellt. Danach soll die Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers aus dieser Zielverbindung diskutiert werden. Hier wird vor allem auf die Charakterisierung des Polymers, die Schaltbarkeit und die Gelbildung eingegangen.

4.4.1.1 Synthese und Charakterisierung der Zielverbindung 67

Die Zielverbindung **67** kann, wie schon in Abb. 4.82 gezeigt wurde, durch drei Bausteine, den Triesterbaustein **59**, das TAEA **114** und den Terpyridinbaustein **115** hergestellt werden. Die Synthese des Triesters **59** wurde in **Kapitel 4.1.1** schon diskutiert und das TAEA **114** ist ein kommerziell erhältlicher Baustein, daher wird an dieser Stelle nicht auf die Synthese dieser beiden Bausteine eingegangen. Der Terpyridinbaustein **115** ist literaturbekannt^[166,167] und kann in zwei Stufen hergestellt werden. Der erste Schritt ist die Bildung des 4'-(2-Furyl)-2,2':6'-2''-terpyridins **117**, welches dann zu der Terpyridinsäure **115** oxidiert wird (s. Abb. 4.85).

Bei der Synthese des Furylterpyridins **117** wurden zunächst 2-Formylfuran **116** und 2-Acetylpyridin **82** in Ethanol gelöst. Zu dieser klaren orangen Lösung gab man anschließend festes Kaliumhydroxid hinzu, sowie eine 25 %ige wässrige Ammoniak-Lösung. Die so erhaltene orange Lösung wurde auf 60 °C erwärmt und 24 Stunden gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte das Furylterpyridin **117** als leicht gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 68 % erhalten werden. Dieses liegt deutlich unter der Literatúrausbeute von 86 %.^[167] Es wäre möglich, dass das verwendete 2-Formylfuran nicht mehr komplett in Ordnung war, da es schon eine leicht braune Farbe aufwies und eigentlich eine farblose klare Flüssigkeit ist. So ist es möglich, dass zu wenig des eigentlichen Eduktes **116** zu der Reaktion gegeben wurde und daher die Ausbeute vermindert

wurde. Dieses kann bei einer nächsten Reaktion vermieden werden indem das 2-Formylfuran vor der Reaktion frisch destilliert wird. Durch eine Oxidationsreaktion konnte dieser Baustein in einer weiteren Reaktion zu der Säure **115** umgesetzt werden (s. Abb. 4.85). Hierzu wurde das Furylterpyridin **117** in Pyridin gelöst und Wasser wurde zugegeben. Zu der erhaltenen Suspension wurde Kaliumpermanganat unter Eisbadkühlung zugegeben und die Mischung anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte die Terpyridinsäure **115** als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden, was der Literaturausbeute^[166] entspricht.

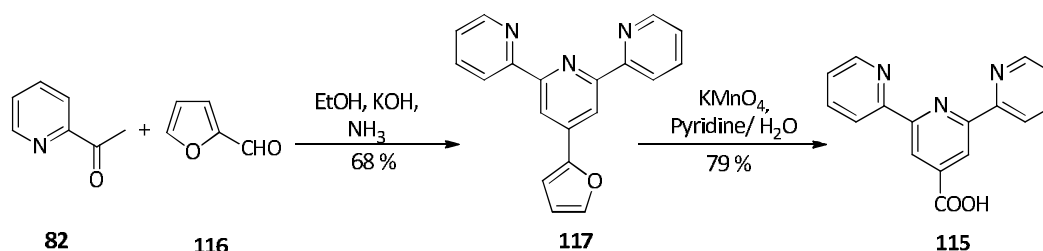


Abb. 4.85 Die Darstellung der Terpyridinsäure **115**.

Die so erhaltene Terpyridinsäure **115** soll in den nächsten Reaktionen mit TAEA **114** und dem Triester **59** verknüpft werden, um so das Zielmolekül **67** darzustellen.

Das Zielmolekül **67** kann über nur drei Reaktionsschritte erhalten werden. Zunächst wird die Terpyridinsäure **115** mit dem TAEA **114** über eine Kupplungsreaktion verbunden. Der daraus resultierende Baustein **118** kann in einem weiteren Schritt mit dem Triester **59** gekuppelt werden. Die so erhaltene geschützte Verbindung **119** wird dann im letzten Reaktionsschritt mittels TFA entschützt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf pH = 5-7 kann die zwitterionische Zielverbindung **67** erhalten werden (s. Abb. 4.86).

Um im ersten Reaktionsschritt die Terpyridinverbindung **118** herzustellen, wurden zu einer Lösung aus 0.9 Äquivalenten der Terpyridinsäure **115**, HCTU und NMM in DMF eine Lösung aus 1.0 Äquivalenten TAEA **114** in DMF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte ein beiger Feststoff erhalten werden, welcher noch mit dem überschüssigen TAEA verunreinigt war. Dieses wurde durch die Reinigung mittels Kugelrohrdestillation entfernt und die Terpyridinverbindung **118** konnte als beiger watteartiger Feststoff mit einer Ausbeute von 89 % erhalten werden.

Die Monoterpyridinverbindung **118** wurde im nächsten Reaktionsschritt mit dem Triester **59** gekuppelt. Hierzu löste man das Terpyridin **118**, HCTU, NMM und 2.3 Äquivalente des Triesters **59** in DMF, so dass eine klare gelbe Lösung entstand. Diese wurde drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktionskontrolle kann dabei mittels DC-Tests und der Anfärbung mit einer Ninhydrin-Lösung erfolgen. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde ein Feststoff erhalten, von dem erneut eine DC-Kontrolle durchgeführt wurde, wobei verschiedene Spots beobachtet werden konnten. Einer der Spots blieb jedoch auf der Startlinie liegen und konnte auch mit den verschiedensten Lösungsmitteln und stationären Phasen nicht zum Laufen gebracht werden. Da vermutet wurde, dass es sich bei diesem Spot eventuell um das Produkt handeln

könnte, wurde ein DC-MALDI gemessen. Hierzu wurde die erhaltene Substanz auf eine Alugram DC aufgetragen, welche mit Kieselgel beschichtet war. Es muss eine DC verwendet werden, die einen leitenden Untergrund besitzt. Anschließend wurde die DC, wie jede DC, in einem Laufmittel entwickelt und getrocknet. Auf die erhaltenen Spots wurde eine Matrix-Lösung (50 mg/mL DHB) getropft. Nach der vollständigen Trocknung der DC wurde diese mittels MALDI vermessen. Es konnten so die Massen der Substanzen, welche sich in den einzelnen Spots befanden, ermittelt werden. Hierbei zeigte sich, dass es sich bei dem Spot auf der Startlinie um das gewünschte Produkt **119** handelt. Da keine geeigneten Bedingungen gefunden wurde um den Feststoff zu reinigen, wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung zur Zielverbindung **67** umgesetzt (s. Abb. 4.86).

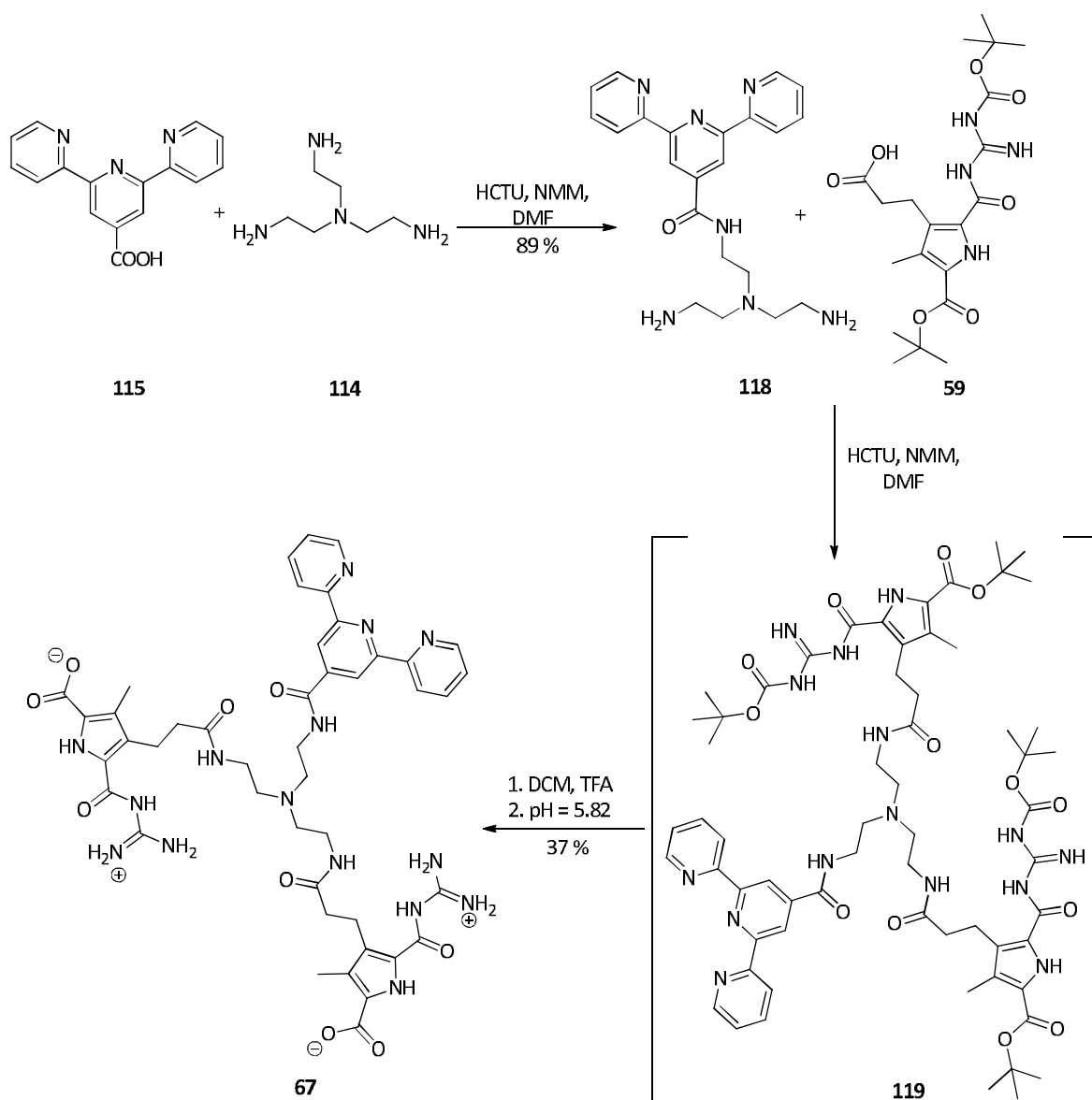


Abb. 4.86 Die Darstellung der Zielverbindung **67**.

Das Rohprodukt **119** wurde zur Entschüttung in Dichlormethan gelöst und die gleiche Menge an TFA wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte ein ockerfarbener

Feststoff gewonnen werden, welcher mittels Lyophilisation getrocknet wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde in Methanol mit 1 % TFA aufgenommen und mit Wasser versetzt, so dass eine klare gelbe Lösung entstand. Der pH-Wert dieser Lösung wurde mittels verdünnter Natronlauge auf pH = 5.82 eingestellt und der entstandene Niederschlag über einen Nylonfilter abfiltriert. Es konnte ein beiger lackartiger Feststoff isoliert werden (s. Abb. 4.87), welcher so fest am Filter haftete, dass dieser nicht mit einem Spatel abzulösen war. Daher wurde der Feststoff in wenig DMSO aufgenommen und so vom Filter entfernt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck wieder entfernt wurde, konnte das Zwitterion **67** als gelber folienartiger Feststoff (s. Abb. 4.87) mit einer HPLC-Reinheit von 88 % erhalten werden (s. Anhang Abb. 8.5). Die Ausbeute beträgt 37 % über zwei Stufen. Die Zielverbindung **67** wurde mittels ^1H -NMR (s. Abb. 4.88) ^{13}C -NMR und MALDI charakterisiert.



Abb. 4.87 Photographie des Feststoff **67** auf dem Filter (links) und als folienartiger Feststoff (rechts).

In dem ^1H -NMR konnten die zu erwartenden Protonensignale der CH_2 -Gruppen in einem Bereich von 2.2-3.2 ppm erhalten werden. Des Weiteren wurden die Terpyridinsignale im Bereich von 7-10 ppm, sowie die charakteristischen NH-Signale bei 12.1-14.7 ppm beobachtet. (s. Abb. 4.88). Auffällig bei diesem Spektrum ist jedoch, dass die Aufspaltungen der Terpyridinsignale nicht erkannt werden konnten, sondern diese nur als Singulets erscheinen. Dieses lässt sich vermutlich damit erklären, dass das Zwitterion **67** schon in Abwesenheit eines Metalls ein Polymer ausbilden kann. Durch die Polymerbildung kann es sein, dass einige Signale nicht mehr scharf erhalten werden können und als Singulets erscheinen.

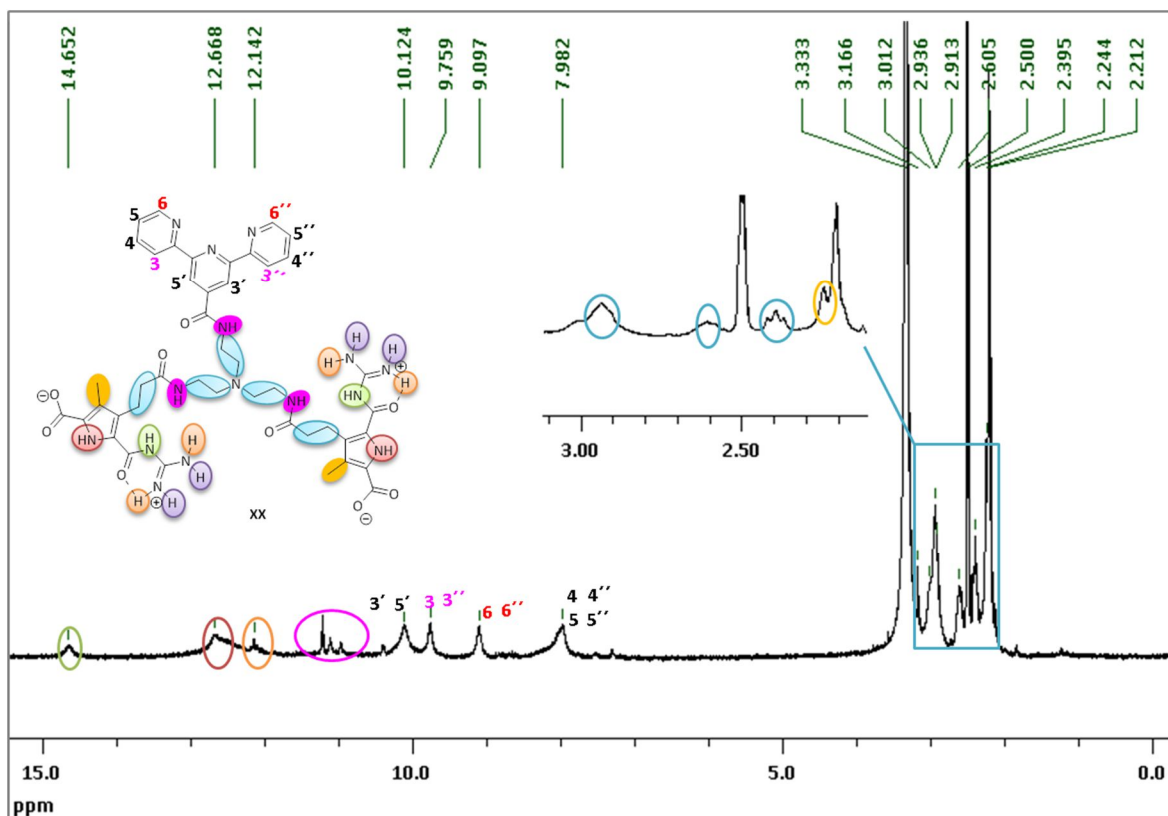


Abb. 4.88 ^1H -NMR der Zielverbindung **67** in $\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz, $c = 6.36 \text{ mM}$.

Dieses System ist sowohl in seiner Molekülbeschaffenheit anders als die bis jetzt gezeigten Moleküle, als auch in seinem Verhalten. Da bei dem hier vorliegenden System **67** zwei zwitterionische Einheiten in dem Molekül vorhanden sind, die bevorzugt intermolekulare Dimere ausbilden, ist es möglich, dass bereits in Abwesenheit von Metallionen ein lineares supramolekulares Polymer ausgebildet wird. Ob dieses der Fall ist und wie sich das System verhält soll nun näher diskutiert werden.

Wie in Abb. 4.87 zu sehen ist, konnte das Zwitterion **67** als ein folienartiger Feststoff erhalten werden. Dieser ist jedoch eher zufällig entstanden, als das vorhandene Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Daher sollte versucht werden, so eine Folie auch kontrolliert und gezielt herzustellen. Hierzu wäre es von Vorteil den Feststoff in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel zu lösen und auf einem Uhrglas das Lösungsmittel schnell verdampfen zu lassen, umso eine Folie zu erhalten. Allerdings ist der Zwitterion **67** nur unter Wärmeeinfluss und mehreren Stunden im Ultraschallbad in reinem DMSO löslich. Daher wurde das Zwitterion zunächst in DMSO gelöst und dann in Chloroform überführt, umso auf ein Uhrglas getropft zu werden. Bei der Zugabe zu dem Chloroform fiel jedoch etwas des Zwitterions als feiner Feststoff aus und es konnte keine Folie erhalten werden. Daher wurde versucht das DMSO zu verdampfen. Hierzu wurde die zwitterionische Lösung in DMSO auf ein Deckgläschen getropft und so lange bei Raumtemperatur stehen gelassen, bis das komplette DMSO verdampft war. So konnte zwar keine Folie erhalten werden, allerdings konnte eine Beschichtung beobachtet werden (s. Abb.4.89).

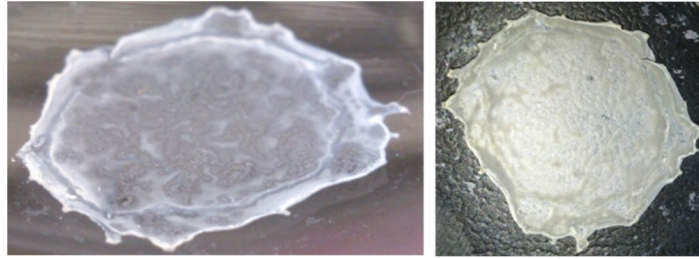


Abb. 4.89 Beschichtung eines Uhrglases mit dem Zwitterion **67**.

Die erhaltene Beschichtung ist transparent, wenn man sie gegen das Licht hält (vgl. Abb. 4.90 b). Sehr interessant ist zudem auch, dass diese Beschichtung sehr robust zu sein scheint. So wurde versucht, den Feststoff vorsichtig mit einem Spatel von der Glasoberfläche herunter zu lösen, um eventuell so noch die gewünschte Folie zu erhalten. Allerdings war dies nicht möglich. Die Beschichtung saß so fest auf dem Glas, dass nur sehr wenige Kratzer beobachtet werden konnten, obwohl mit dem Spatel direkt auf dem Feststoff gekratzt wurde (s. Abb. 4.90 c). Somit scheint diese Beschichtung sehr kratzfest zu sein.

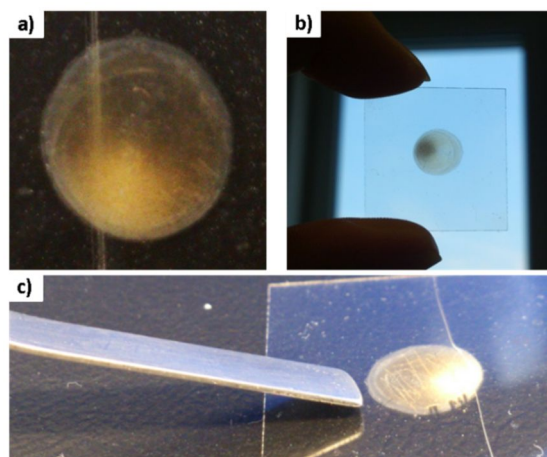


Abb. 4.90 a) Beschichtung eines Deckgläschens mit dem Zwitterion **67**, b) transparente Beschichtung vor einem Fenster und c) der Versuch die Beschichtung mit dem Spatel von der Glasoberfläche herunter zu lösen.

Es wurde überlegt, ob sich die Beschichtung vielleicht von der Oberfläche ablösen lässt, wenn diese flexibler ist und nicht so starr wie Glas. Daher wurde Frischhaltefolie über ein Uhrglas gespannt und eine Lösung des Zwitterions **67** in DMSO wurde darauf getropft. Nachdem das Lösungsmittel bei Raumtemperatur nach einigen Tagen verdampft war konnte eine gelbe Beschichtung erhalten werden (vgl. Abb. 4.91 a). Da Frischhaltefolie sehr flexibel ist, kann sie ohne weiteres geknickt und geknüllt werden. Dieses sollte sich zu nutzen gemacht werden, um so die erhaltene Beschichtung von der Folie zu lösen. Die Folie wurde geknickt und geknüllt (s. Abb. 4.91 b), allerdings schmiegte sich das Zwitterion so stark an die Folie an, dass es nicht möglich war den Feststoff abzulösen.

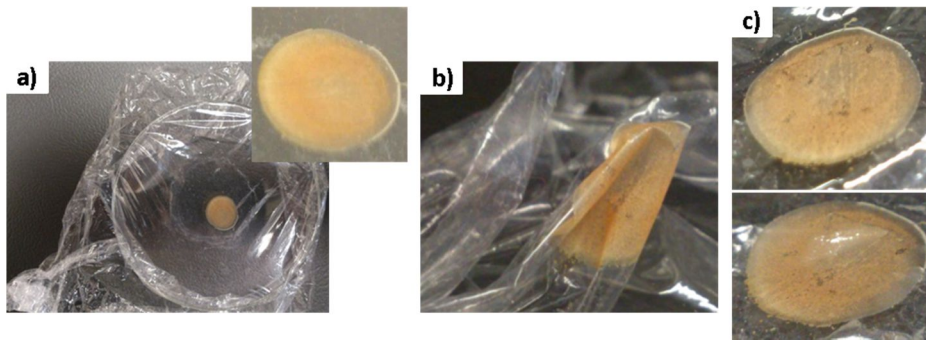


Abb. 4.91 a) Beschichtung einer Frischhaltefolie mit dem Zwitterion **67**, oben Vergrößerung der Beschichtung. b) Versuch die Beschichtung durch Knäulen der Folie herunter zu lösen, c) die Beschichtung nach dem Knäulen der Folie. Es können kaum Beschädigungen beobachtet werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang jedoch, dass nach dem Entfalten der Folie die Beschichtung fast aussah wie vorher (s. Abb. 4.91 c). Die weist nur leichte Beschädigungen auf. So konnte gezeigt werden, dass diese Beschichtung scheinbar sehr robust ist. Eventuell könnte dieses in einer weiteren Arbeit noch weiter verfolgt und untersucht werden.

Bis jetzt wurde das Verhalten des Zwitterions nur rein optisch mit dem bloßen Auge untersucht. Im Folgenden sollen die Eigenschaften und die Struktur des zwitterionischen Polymers auf mikroskopischer Ebene untersucht werden. Dazu wurden von der zwitterionischen Verbindung **67** AFM-Aufnahmen angefertigt. Zuerst wurde eine Lösung des Zwitterions **67** in DMSO bei verschiedenen Konzentrationen (1mM, 2 mM und 2.5 mM) auf einer Mica-Oberfläche vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.92 zusammengestellt.

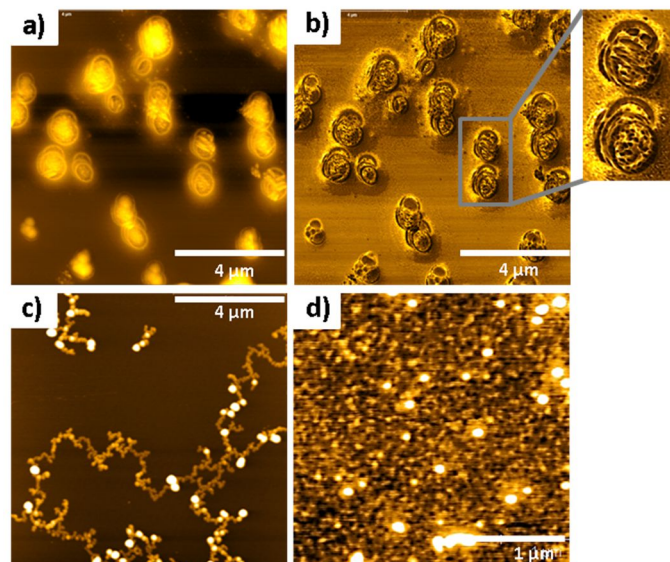


Abb. 4.92 AFM-Messungen des Zwitterions **67** auf Mica bei a) $c = 1 \text{ mM}$, b) stellt das korrespondierende Phasenbild zu a) dar, c) $c = 2.5 \text{ mM}$ und d) $c = 2 \text{ mM}$.

Bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ lassen sich radiale Strukturen beobachten mit einem Durchmesser von ca. $2 \mu\text{m}$ (s. Abb. 4.92 a). Schaut man sich das korrespondierende Phasenbild zu

dieser Messung an (Abb. 4.92 b), so ist zu erkennen, dass es sich scheinbar um ein Aggregat handelt, dass sich spiralförmig aufeinander stapelt. Wie dieses genau zustande kommt, konnte jedoch nicht geklärt werden. Es wurde überprüft, ob diese Strukturen auch bei höheren Konzentrationen noch zu finden sind. Stattdessen konnten bei einer Konzentration von $c = 2 \text{ mM}$ kleine lineare Aggregate beobachtet werden, welche ca. $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ lang sind. Allerdings war es nicht möglich eine genauere GröÙere dieser Aggregate zu bestimmen, da die komplette Oberfläche mit den Aggregaten belegt ist. Verringert man die Konzentration jedoch, konnten nur die größeren radialen Strukturen beobachtet werden, die schon zuvor erwähnt wurde. Bei einer noch geringeren Konzentration konnten dann allerdings keine Aggregate mehr beobachtet werden und es konnte nur die Mica-Oberfläche detektiert werden. Erhöht man die Konzentration auf $c = 2.5 \text{ mM}$ und vermisst diese Probe auf einer Mica-Oberfläche, so lassen sich größere lineare Polymerstrukturen erkennen die über $10 \text{ }\mu\text{m}$ lang sind (vgl. Abb. 4.92 c). Die Aggregate weisen eine Höhe von ca. 5 nm und eine Breite von $110\text{-}180 \text{ nm}$ auf. Es ist zu beachten, dass die Breitenangabe des AFMs jedoch nicht besonders genau ist (vgl. hierzu **Kapitel 4.1.3**, S.77-78).

Die AFM-Bilder, die bis jetzt gezeigt wurden, wurden alle auf einer Mica-Oberfläche aufgenommen. Da dieses Material aber geladen ist, wurden zusätzlich noch Bilder auf einer Graphit-Oberfläche aufgenommen, um zu vergleichen ob es hier Unterschiede in der Aggregation gibt. Es wurde hierzu eine 2.5 mM -Lösung des Zwitterions in DMSO auf eine frisch abgezogene Graphit-Oberfläche mittels spin-coating (4 Minuten bei 60 rps) aufgebracht. Auch auf dieser Oberfläche ließen sich die gleichen linearen geknäulten Strukturen finden wie auf der Mica-Oberfläche (s. Abb. 4.93). Es konnten Aggregate mit einer Länge von ca. $2 \text{ }\mu\text{m}$, einer Höhe von ca. 2.5 nm und eine Breite von ca. $150\text{-}170 \text{ nm}$ erhalten werden.

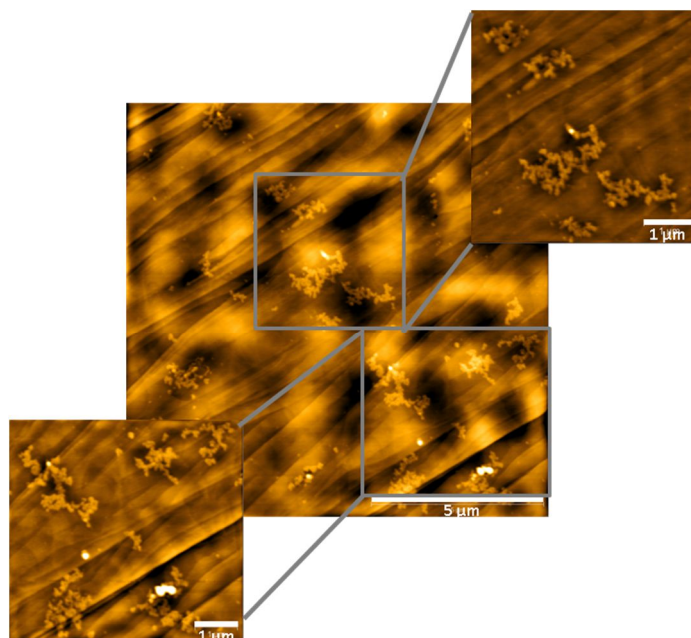


Abb. 4.93 AFM-Messungen des Zwitterions **67** auf Graphit bei einer Konzentration von $c = 2.5 \text{ mM}$.

Des Weiteren wurden Bilder von einer 1 mM- und 0.3 mM-Lösung auf einer Silizium-Oberfläche gemessen. Auch bei der 1 mM-Lösung lassen sich die linearen Strukturen beobachten (s. Abb. 4.94 a). Auch diese Strukturen weisen eine Länge von ca. 3-5 μm auf und besitzen eine Höhe von 2-3 nm und eine Breite von 170-180. Interessant ist jedoch, dass sich bei der 0.3 mM Probe keine wirklichen Strukturen erkennen lassen. Es ist vielmehr so, als ob es sich hierbei um eine Beschichtung handelt (s. Abb. 4.94 b). Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass auf allen vermessenen Oberflächen die gleiche Art von Aggregaten beobachtet werden können, welche in der gleichen Größenordnung liegen.

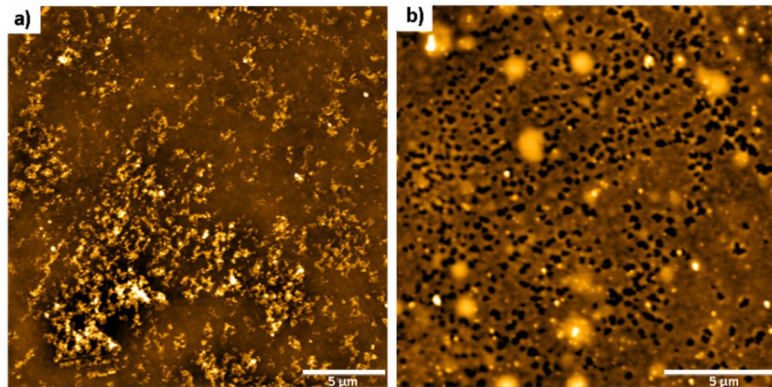


Abb. 4.94 AFM-Messungen des Zwitterions **67** auf Silizium bei einer Konzentration von a) $c = 1 \text{ mM}$ und b) $c = 0.3 \text{ mM}$.

Um nähere Informationen über einen vorliegenden Polymerisationsmechanismus zu erhalten, wurde die spezifische Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) dieses Systems bei verschiedenen Konzentrationen mittels eines Kugelfallviskosimeters bestimmt. Durch die Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Konzentration in einem doppelt logarithmischen Diagramm konnte eine Ausgleichsgerade mit einer Steigung von 0.73 erhalten werden (s. Abb. 4.95).

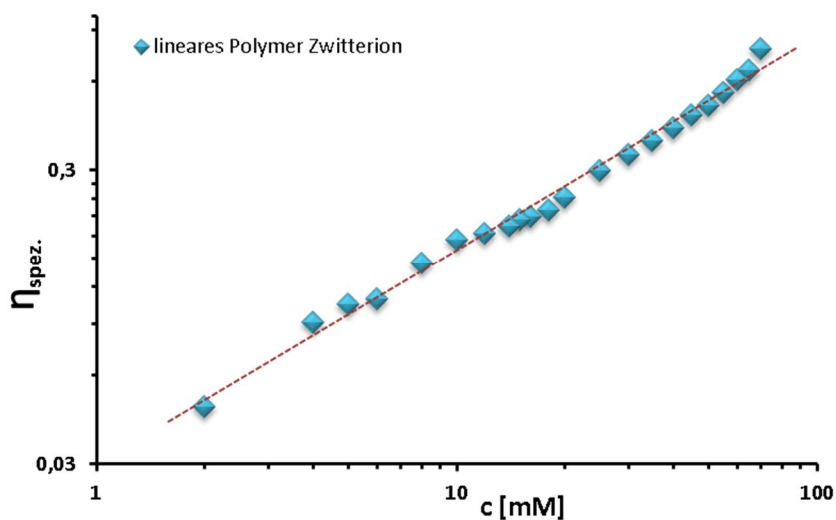


Abb. 4.95 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des linearen zwitterionischen Polymers.

Die gleichbleibende Steigung der Geraden deutet darauf hin, dass die über den Konzentrationsbereich untersuchte Viskosität dem Gates' Model für reversibel spaltbare Polymere folgt.^[85,168]

Das so erhaltene Polymer wird nur aufgrund seiner zwitterionischen Einheiten ausgebildet. Da dieses Bindungsmotiv jedoch nur in einem pH-Bereich von pH = 5-7 zwitterionische Dimere ausbilden kann (vgl. **Kapitel 3**) wurde die pH-Schaltbarkeit der Aggregate mittels AFM-Messungen getestet. Hierzu wurde zunächst eine 2.5 mM-Lösung in DMSO auf einer frisch abgezogenen Mica-Oberfläche vermessen. Es konnten lineare Polymerstrukturen beobachtet werden. Als nächstes wurde der Polymerlösung vor dem Spin-Coaten TFA zugesetzt und die Probe ebenfalls auf Mica gemessen. Hierbei konnten keine linearen Aggregate mehr beobachtet werden (s. Abb. 4.96).

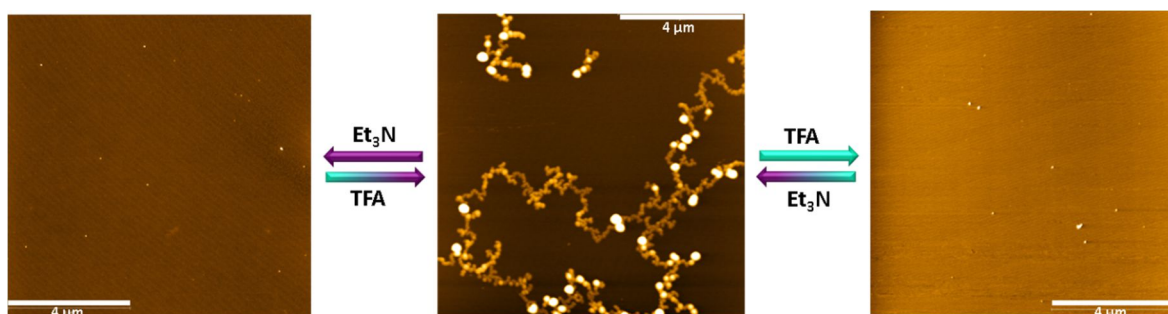


Abb. 4.96 Schaltbarkeit des linearen Polymers **67**. AFM-Aufnahme in DMSO, $c = 2.5 \text{ mM}$, gemessen auf Mica. Links: das System nach der Zugabe von Et_3N , Mitte: das lineare Polymer am Anfang und durch Einstellen des pH-Wertes auf pH = 5-7, Rechts: das System nach der Zugabe von TFA.

Durch die Erniedrigung des pH-Wertes durch die Säure ist die zwitterionische Bindungsstelle nicht mehr intakt und das Molekül liegt als Kation vor, welches keine Dimere mehr ausbilden kann. Gibt man dem System wiederum die gleiche Menge an Base zu, so regeneriert sich die zwitterionische Bindungsstelle und es können wieder Dimere ausgebildet werden. Daraus resultiert die Bildung langer Polymerstränge. Wird dem System ein Überschuss an Base zugegeben, so können, wie auch nach der Zugabe der Säure, nur noch kleinere Partikel auf der Mica-Oberfläche beobachtet werden (s. Abb. 4.96). Auch dieser Zustand lässt sich wieder reversibel beheben, in dem man dem System äquimolare Menge an Säure zugibt. Das zwitterionische System bildet sich wieder aus und die linearen Polymere können zurück erhalten werden. Schematisch ist diese Reversibilität in Abb. 4.97 zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber wurde das Schema nur mit der positiven Molekülform dargestellt.

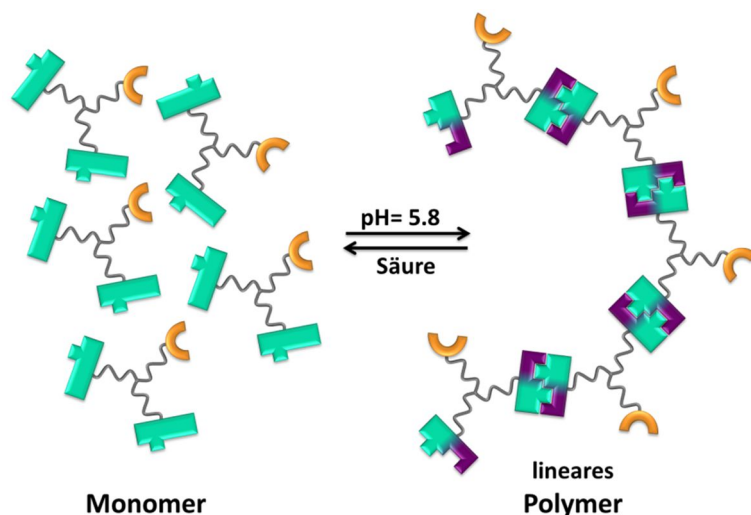


Abb. 4.97 Schematische Darstellung der Schaltbarkeit des Systems zwischen Monomer und linearem Polymer mittels des pH-Wertes. (Es ist auch möglich die Schaltung mit der anionischen Form durchzuführen. Hier wird dann Base verwendet um das negativ geladene Monomer zu erhalten).

Da es sich bei der gefundenen Struktur um ein Polymer handelte, wurde auch hier versucht ein Gel herzustellen. Jedoch konnte auch bei hohen Konzentrationen ($c > 150 \text{ mM}$) keine Bildung eines Gels beobachtet werden. Zwar wurde die Lösung deutlich viskoser, blieb jedoch zu jeder Zeit eine Lösung.

Interessant ist jetzt zu wissen, ob und wie sich das System ändert, wenn ein Metall zugesetzt wird. Hierdurch würde dann auch das zweite Bindungsmotiv mit in das Aggregationsverhalten des Moleküls miteinbezogen werden. Die Ergebnisse hierzu werden im nächsten Abschnitt näher besprochen.

4.4.1.2 Darstellung und Analyse eines 3D-metall-supramolekularen Polymers

Um aus dem linearen Polymer ein Metallpolymer herzustellen, wird zunächst das Zwitterion **67** in trockenem DMSO gelöst. Zu der so erhaltenen gelben Lösung (vgl. Abb. 4.98) wurde eine frisch angesetzte Eisen(II)chlorid-Lösung (0.6 Äquivalente) in DMSO zugegeben. Es konnte ein direkter Farbwechsel von gelb zu dunkel violett beobachtet werden. Die Mischung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe von dunkel violett zu violett mit einem leichten Braunstich änderte. Anschließend wurde das DMSO unter vermindertem Druck entfernt und das Metallpolymer konnte als violetter Feststoff erhalten werden, der sich an das Glas

schmieg, wie ein Film (s. Abb. 4.98). Schematisch ist die Darstellung des Metallopolymers in Abb.4.98 gezeigt.

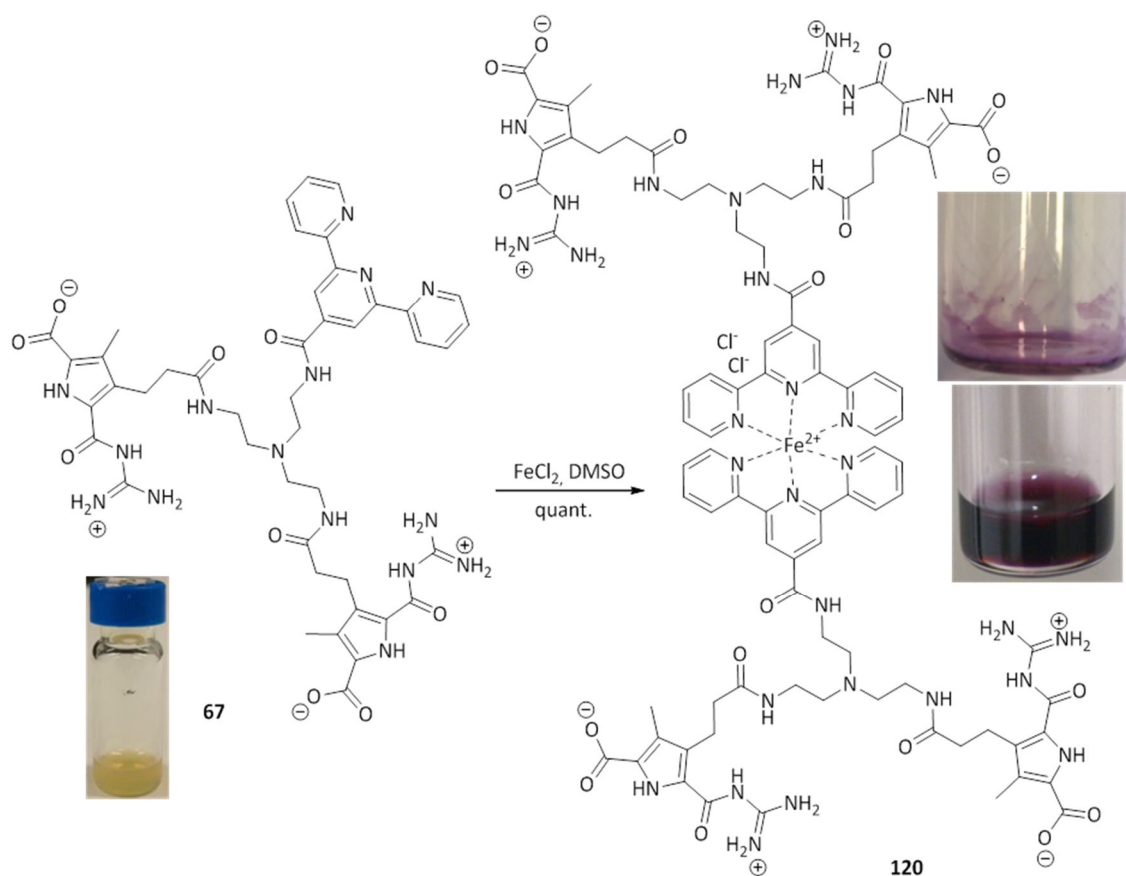


Abb. 4.98 Bildung des Metallopolymers **120** (Mitte), Photographie einer Lösung des Zwitterions **67** in DMSO (links) und des Metallopolymers **120** in DMSO (rechts) und des Metallopolymers **120** als Feststoff (rechts oben).

Zur Charakterisierung dieses Metallopolymers **120** wurde ein ^1H -NMR in $\text{DMSO}-d_6$ aufgenommen (s. Abb.99), welches mit dem Spektrum des Zwitterions **67** verglichen wurde (vgl. Abb. 4.88). Es wurden alle zu erwartenden Signale gefunden. Allerdings konnten auch signifikante Signalverschiebungen der Terpyridinprotonen beobachtet werden. Die stärkste Änderung der chemischen Verschiebung ist bei den Protonen 6,6'' zu beobachten. Bei dem hier vorliegenden Metallopolymer liegen diese bei 7.69 ppm, wobei diese bei dem Zwitterion bei 9.09 ppm liegen (vgl. Abb.4.88). Es findet somit eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen (s. hierzu auch **Kapitel 2.1.2** und Abb.2.8). Im Gegensatz zu den Verschiebungen der Terpyridinprotonen, konnte sowohl bei der Pyrroleinheit als auch bei dem Linker keine Verschiebung der Protonen beobachtet werden. Allerdings konnten die Signale der NH-Protonen des Linkers nicht beobachtet werden. Vermutlich liegen diese unter dem Signal bei 9.85, da hier zusätzlich eine Schulter beobachtet werden kann. Zudem war keine Verschiebung der NH-Signale der Guanidiniumgruppe zu sehen. Dieses weist darauf hin, dass auch bei diesem Metallopolymer die Komplexbildung der Terpyridine durch das Eisen keine Beeinflussung auf die Dimerisierung der Zwitterionen hat.

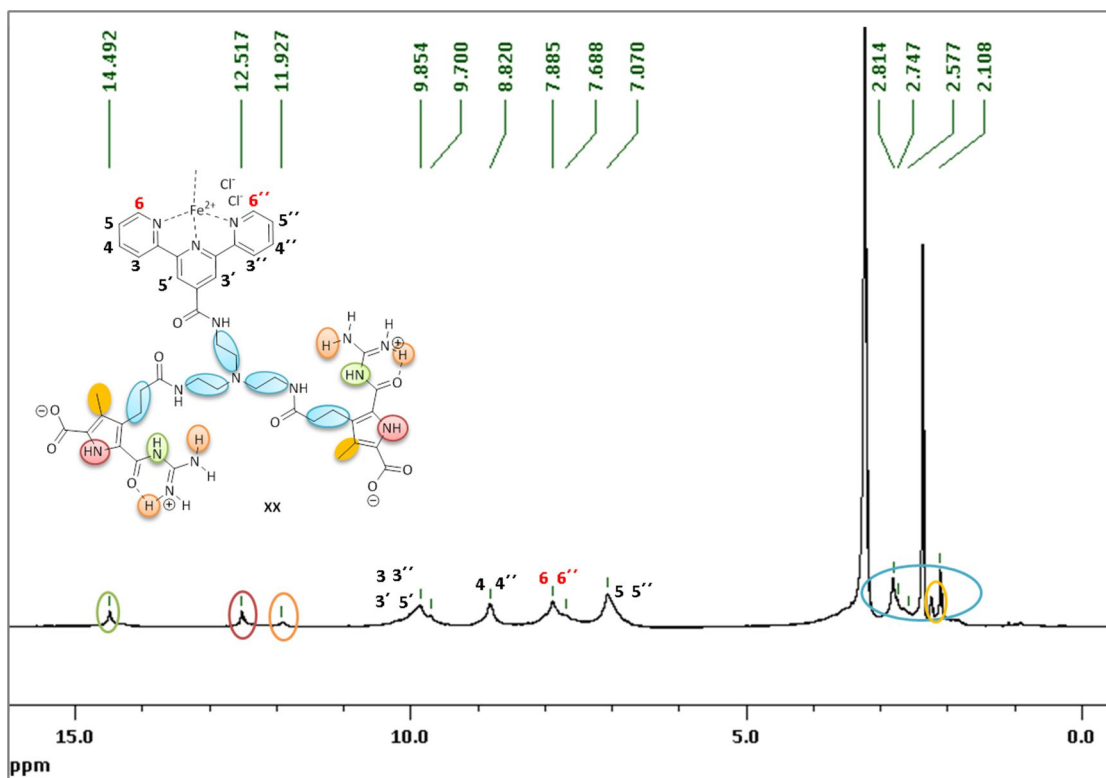


Abb. 4.99 ^1H -NMR des Metallopolymers **120** in DMSO-d_6 , 300 MHz, $c = 6.36 \text{ mM}$.

Wie oben schon erwähnt wurde, bildet das Zwitterion **67** alleine ein lineares Polymer aus. Ob sich nach der Zugabe von Eisen(II)-Ionen, und damit der Zuschaltung der dritten Bindungsstelle, verzweigte Polymere ausbilden lassen, soll anhand von AFM-Messungen untersucht werden. Hierzu wurde zunächst eine Messung des Metallopolymers **120** auf Mica durchgeführt. Allerdings konnten auf dieser Oberfläche bei verschiedenen Konzentrationen keinerlei Strukturen beobachtet werden. Es wurde immer nur die Oberfläche vermessen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Messung des Metallopolymers ($c = 10 \text{ mM}$) auf einer Graphit-Oberfläche durchgeführt. Es wurde eine sehr hohe Konzentration der Lösung gewählt, da bei niedrigeren Konzentrationen keine Aggregate, sondern nur die Mica-Oberfläche detektiert werden konnte. Bei der Messung selber konnten netzwerkartige Strukturen beobachtet werden. Allerdings gab es dann später bei der Auswertung dieser Bilder einige Probleme. So ist es teilweise recht schwierig die Höhen-Bilder ordentlich zu bearbeiten, da die Graphit-Oberfläche nicht flach ist sondern aus vielen Schichten besteht, die alle eine unterschiedliche Höhe haben. Daher ist es nach der Bearbeitung der Bilder oft schwer, die Strukturen genau zu erkennen. Dieses ist auch hier der Fall. Da das beste Ergebnis in der schwarz-weiß Aufnahme erzielt werden konnte, ist das Höhenbild dieses Mal nicht in Farbe dargestellt (s. Abb. 4.100 a). Auf dem Phasenbild sind die verzweigten Polymerstrukturen jedoch klar zu erkennen und weisen eine Länge von ca. $10 \mu\text{m}$ auf (s. Abb. 4.100 b). Zudem weisen die Aggregate eine Höhe von ca. 2 nm und eine Breite von ca. $115\text{--}140 \text{ nm}$ auf. Auch hier ist zu beachten, dass die Breitenangabe des AFMs jedoch nicht besonders genau ist (vgl. hierzu **Kapitel 4.1.3**, S.77-78).

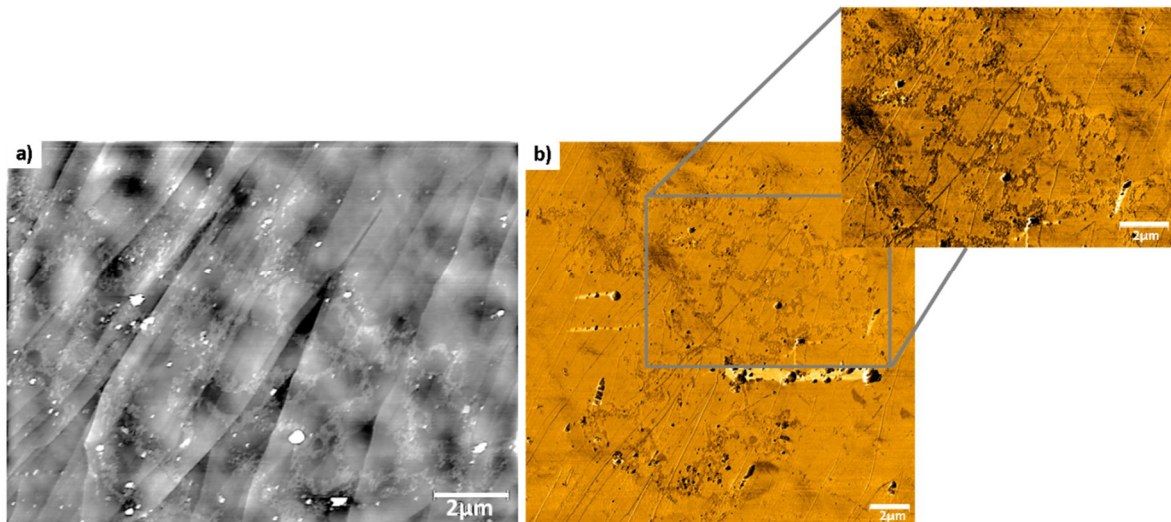


Abb. 4.100 AFM-Messungen des Metallopolymers **120** auf Graphit bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$. a) zeigt das Höhenbild und b) das Phasenbild.

Da die Strukturen auf der Graphit-Oberfläche nicht so gut zu erkennen sind, wurden zusätzlich Messungen auf einer Silizium-Oberfläche durchgeführt. Es wurde eine 1 mM-Lösung vermessen und es konnten verzweigte Aggregate erhalten werden, die eine reguläre Struktur über die gesamte vermessene Oberfläche aufweisen (s. Abb. 4.101). Es konnte somit ein Polymernetzwerk mit einer Breite von über $10 \mu\text{m}$ erhalten werden. Die Strukturen weisen eine Höhe von ca. 2.3 nm auf und verfügen über eine Breite von 100-180 nm. Allgemein lässt sich festhalten, dass auf beiden vermessenen Oberflächen die gleiche Art von Aggregaten zu beobachten waren, welche in der gleichen Größenordnung liegen.

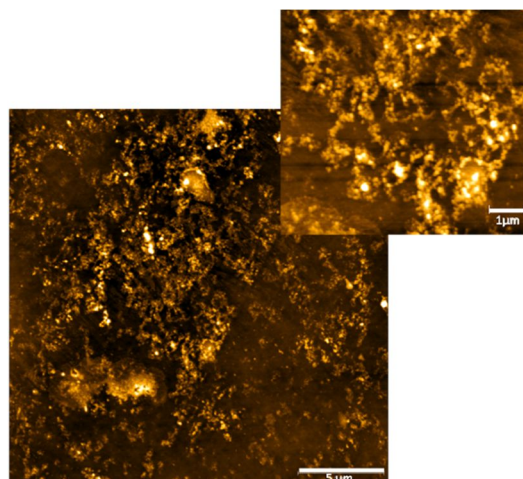


Abb. 4.101 AFM-Messungen des Metallopolymers **120** auf Silizium bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$.

Vergleicht man das Metallopolymer mit dem Polymer welches nur aus den Zwitterionen gebildet wird, so kann man erkennen, dass sich zwar die Anordnung der Aggregate ändert, das Metallopolymer weist eine vernetzte Struktur auf wohingegen das zwitterionische Polymer lineare Aggregate ausbildet, jedoch weisen beide Polymere in etwa die gleiche Länge ($> 10 \mu\text{m}$),

Höhe (2-3 nm) und Breite (115-180 nm) der Aggregate auf. Somit ist auch hier zu erkennen, dass das Zuschalten der dritten Bindungsstelle keine Auswirkungen auf die zwitterionischen Bindungsstellen hat. Die Aggregate bleiben in ihrer Struktur erhalten, es wird lediglich eine weitere Quervernetzung durch die Zugabe des Eisens ermöglicht, so dass sich aus den linearen Polymeren netzwerkartige Polymere bilden können.

4.4.1.2.1 Schaltbarkeit des Polymers

Um zu überprüfen ob dieses Metallopolymer **120**, genau wie das lineare zwitterionische Polymer, reversibel durch verschiedene Stimuli geschaltet werden kann, wurden AFM- und Viskositätsmessungen durchgeführt, um das Aggregationsverhalten nach der Änderung des pH-Wertes zu untersuchen. Des Weiteren sollte das Verhalten des Systems bei verschiedenen Konzentrationen studiert werden.

Änderung des pH-Wertes

Zunächst soll das System auf die Schaltbarkeit mittels pH-Änderung hin untersucht und beschrieben werden. Hierzu wurden die Lösungen des reinen Metallopolymers **120**, des Metallopolymers nach der Zugabe von TFA und des Metallopolymers nach der Zugabe von Et_3N bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$ in DMSO mit der Hilfe von AFM-Experimenten untersucht. Die jeweiligen Lösungen wurden mittels eines spin-coating-Verfahrens (4 Minuten bei 60 rps) auf eine frisch abgezogene Graphit-Oberfläche aufgetragen und direkt vermessen. Die erhaltenen Bilder sind in Abb. 4.102 zusammengefasst.

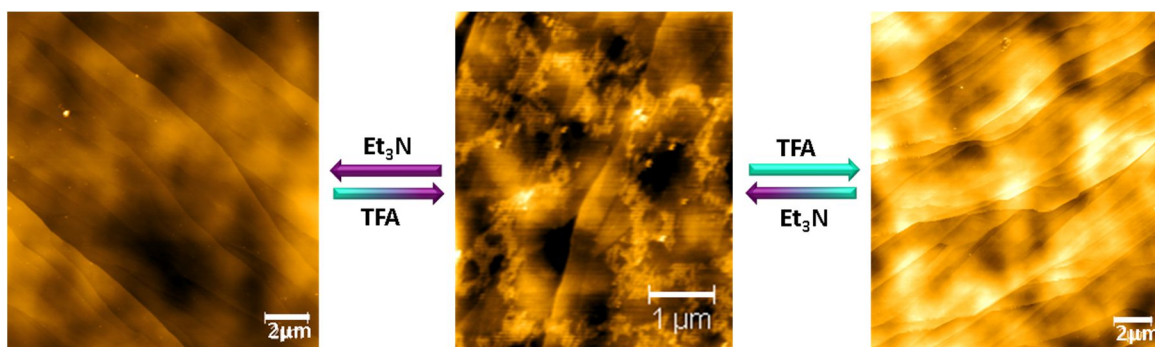


Abb. 4.102 Schaltbarkeit des Metallopolymers **120**. AFM-Aufnahme in DMSO, $c = 10 \text{ mM}$, gemessen auf Graphit. Links: das System nach der Zugabe von Et_3N , Mitte: das verzweigte Metallopolymer am Anfang und nach der Rückgewinnung, Rechts: das System nach der Zugabe von TFA.

Nach der Zugabe der TFA ist das verzweigte Metallopolymer (s. Abb. 4. 102 Mitte) nicht mehr zu erkennen (Abb. 4.102 rechts). Dieses liegt daran, dass nach der Zugabe der Säure der pH-Wert bei ca. $\text{pH} = 1$ liegt. In diesem pH-Bereich liegt das Molekül als Kation vor und es können keine Dimere

mehr über die Guanidinyrroleinheit ausgebildet werden. Somit liegt vermutlich nur noch ein 2:1-Komplex vor, welcher durch die Eisenkomplexierung der Terpyridine gebildet werde. Diese Dimere sind jedoch nicht groß genug, um detektiert zu werden. Wird dem System eine äquimolare Menge an Base zugefügt, bildet sich das zwitterionische System wieder zurück und die verzweigten 3D-Strukturen können zurück gewonnen werden. Wird dem System ein Überschuss an Base zugesetzt, liegt in dem pH-Bereich von $\text{pH} = 10$ das Anion vor. Auch dieses ist nicht in der Lage sich über die Guanidinyrroleinheit zu verbinden und somit liegen vermutlich auch hier lediglich 2:1-Komplexe vor, die über die Terpyridineinheit durch die Komplexierung des Eisens gebildet werden. Diese sind jedoch auch zu klein, um auf der Graphit-Oberfläche erkannt zu werden (s. Abb. 4.102 links). Wird dem System erneut Säure zugegeben, so dass ein pH-Wert von $\text{pH} = 5\text{--}7$ erreicht wird, werden die verzweigten Strukturen zurück erhalten. Das System ist somit sowohl durch Säure, als auch durch Base reversibel schaltbar. Schematisch ist dieses in Abb. 4.103 zusammengestellt.

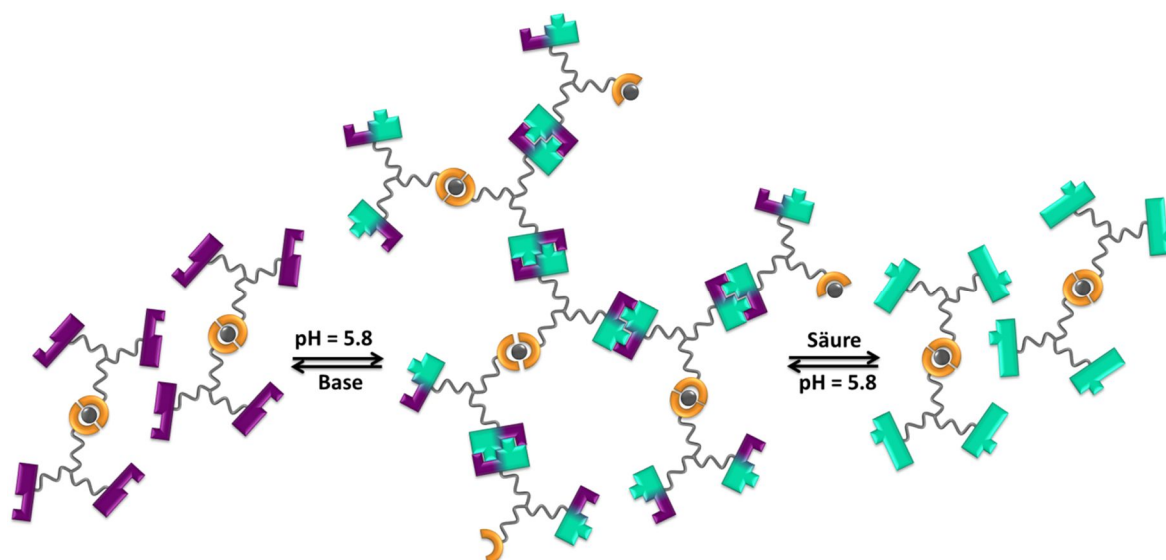


Abb. 4.103 Schematische Darstellung der Schaltbarkeit des Metallopolymers **120**. Das Metallopolymer (Mitte) wird durch Zugabe von Säure zu einem positiv geladenen Dimer (rechts), oder durch Zugabe von Base zu einem negativ geladenen Dimer (links). Beide Prozesse sind reversibel und das Metallopolymer kann zurück erhalten werden wenn der pH-Wert wieder bei $\text{pH} = 5.8$ liegt.

Somit ergibt sich ein großer Unterschied in den Strukturen, welcher anhand der Viskositäten gemessen werden sollte. Daher wird die Schaltbarkeit des Systems mittels Viskositätsmessungen untersucht. Hierzu wurde eine 35 mM Lösung in DMSO mittels eines Kugelfallviskosimeters vermessen. Es wurden hierbei die Viskosität des Metallopolymers und jeweils nach der Zugabe von TFA und Et_3N bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.104 zu sehen.

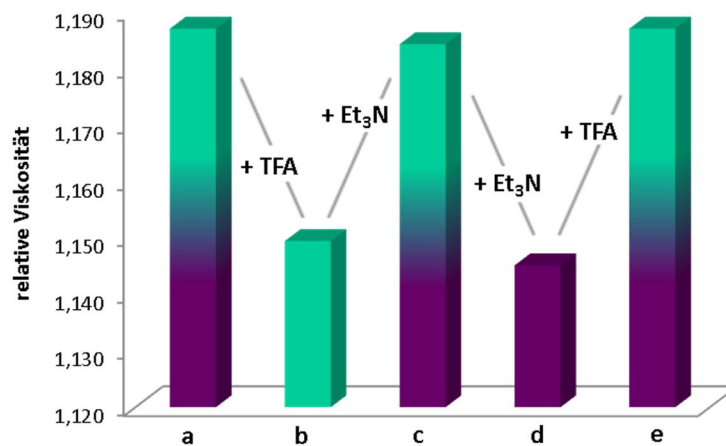


Abb. 4.104 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des Metallopolymeren **120** ($c = 35 \text{ mM}$ in DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an TFA und Et₃N.

Das Metallopolymer weist bei einer Konzentration von $c = 35 \text{ mM}$ eine relative Viskosität von 1.19 auf. Wird dem System TFA zugegeben, bilden sich kleine positiv geladene Dimere aus (vgl. Abb. 4.103), welche eine geringere Viskosität (1.15) aufweisen als das Metallopolymer. Durch die Zugabe der gleichen Menge von Triethylamin liegt das Molekül wieder als Zwitterion vor. Hieraus resultiert ein Anstieg der Viskosität auf 1.19, da nun die verzweigten Polymere wieder vorliegen. Durch die Zugabe eines Überschusses an Base steigt der pH-Wert und es liegen nun negativ geladene kleine Dimere vor. Ihre Viskosität beträgt 1.14 und liegt somit unterhalb der Viskosität des Polymers. Nach der Zugabe äquimolarer Mengen Säure kann das Polymer zurück erhalten werden, was durch den Anstieg der Viskosität auf 1.19 bewiesen wurde. So lässt sich auch bei diesem System die reversible pH-Schaltbarkeit zwischen einem verzweigten Polymer und den entsprechenden Dimeren auch mittels Viskositätsmessungen eindeutig nachweisen.

Konzentrationsabhängigkeit

Als nächstes sollte das System bei verschiedenen Konzentrationen untersucht werden. Hierzu wurden zunächst AFM-Messungen durchgeführt. Interessanterweise konnten hierbei jedoch auf allen Oberflächen (Mica, Graphit und Silizium) entweder nur die verzweigten Polymere gefunden werden, oder gar keine Strukturen. Es scheint somit so, dass bei diesem System auch bei niedrigen Konzentrationen die verzweigten Metallopolymeren vorliegen. Um dieses etwas genauer zu untersuchen wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden die relativen Viskositäten bei verschiedenen Konzentrationen des positiv geladenen Monomers, des positiv geladenen Dimers, des linearen zwitterionischen Polymers und des verzweigten Metallopolymeren in DMSO mittels eines Kugelfallviskosimeters bestimmt.

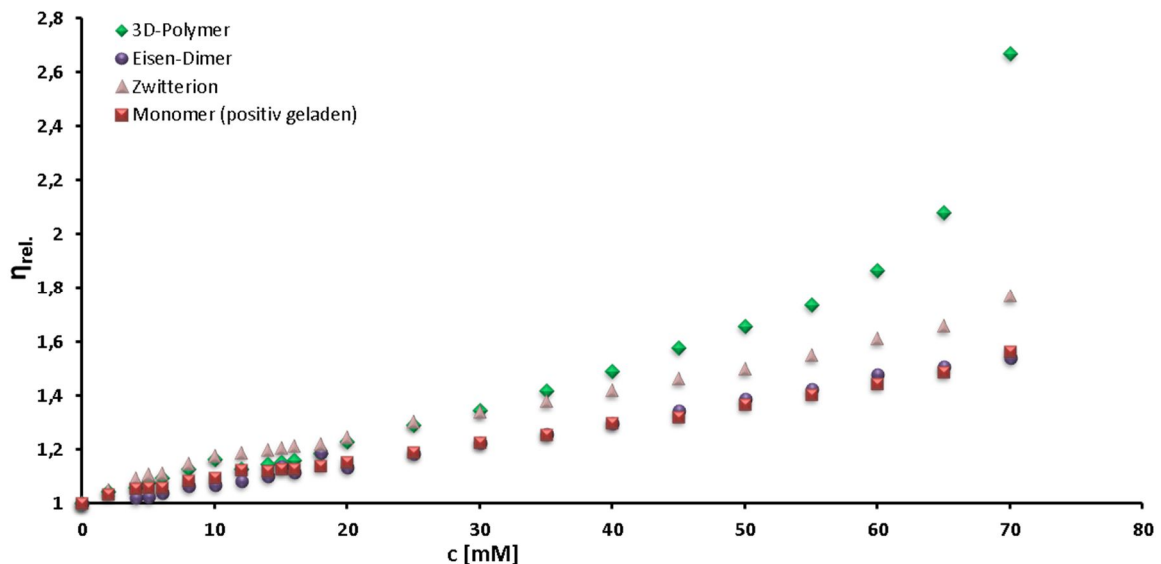


Abb. 4.105 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem positiv geladenen Monomer, dem positiv geladenen Eisen-Dimer, dem linearen zwitterionischen Polymer und dem verzweigten Metallopolymer in DMSO.

Wie aus Abb. 4.105 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Viskositäten dieser vier Aggregationszustände bis zu einer Konzentration von $c = 20$ mM nur geringfügig. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Viskositäten der Polymere etwas höher liegen (bei 1.24 bzw. 1.23), als die Viskositäten des Monomers (1.15) und des Metall-Dimers (1.13). Schaut man sich die Kurven des Monomers und des Metall-Dimers genauer an, ist zu erkennen, dass sich bei beiden die Viskositäten bis zu einer Konzentration von $c = 70$ mM nur gering erhöhen. So steigt die relative Viskosität des Monomers nur auf 1.51 bei 70 mM an und die Viskosität des Metall-Dimers steigt nur auf 1.56 bei 70 mM an. Wenn man sich die beiden polymeren Strukturen im Vergleich anschaut, sieht man, dass die Viskositäten ab einer Konzentration von 20 mM ansteigen, wobei die Viskosität des verzweigten Polymers erst ab einer Konzentration von $c = 35$ mM über der Viskosität des linearen Polymers liegt. Jedoch steigt sie dann sehr schnell an, so dass bei einer Konzentration von 70 mM eine relative Viskosität von 2.67 für das Metallopolymer beobachtet werden kann. Das lineare Polymer weist bei dieser Konzentration hingegen nur eine relative Viskosität von 1.77 auf. Dieses ist damit zu erklären, dass das Metallopolymer verzweigter ist als das lineare Polymer, was sich in einem Anstieg der Viskosität zeigt. Das lineare Polymer kann sich zudem noch zu Knäulen anordnen, wodurch die Aggregate kleiner werden und somit die Viskosität geringer wird. Es ist somit zu erkennen, dass das verzweigte Polymer mit Abstand die höchste relative Viskosität aufweist (ab einer Konzentration von 40 mM).

Auch bei diesem System sollen nähere Informationen über einen vorliegenden Polymerisationsmechanismus erhalten werden. Dazu wurde auch bei diesem System die spezifische Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration in einem doppelt logarithmischen Diagramm aufgetragen. Die so erhaltene Kurve weist drei unterschiedliche Steigungen von 0.64, 1.22 und 5.85 auf. Hieraus resultieren zwei kritische Konzentrationen bei $c_{1\text{kritisch}} \approx 15$ mM und $c_{2\text{kritisch}} \approx 60$ mM auf (s. Abb. 4.106). Somit unterliegt auch dieses Polymer einem Ring-Ketten-

Polymerisationsmechanismus. Vermutlich liegen unterhalb von $c_{1\text{kritisch}}$ kleinere Ringstrukturen vor, die sich in dem Bereiche von $c_{1\text{kritisch}}$ bis $c_{2\text{kritisch}}$ zu größeren Aggregaten zusammenlagern und über $c_{2\text{kritisch}}$ die 3D-Polymerstrukturen ausbilden können.

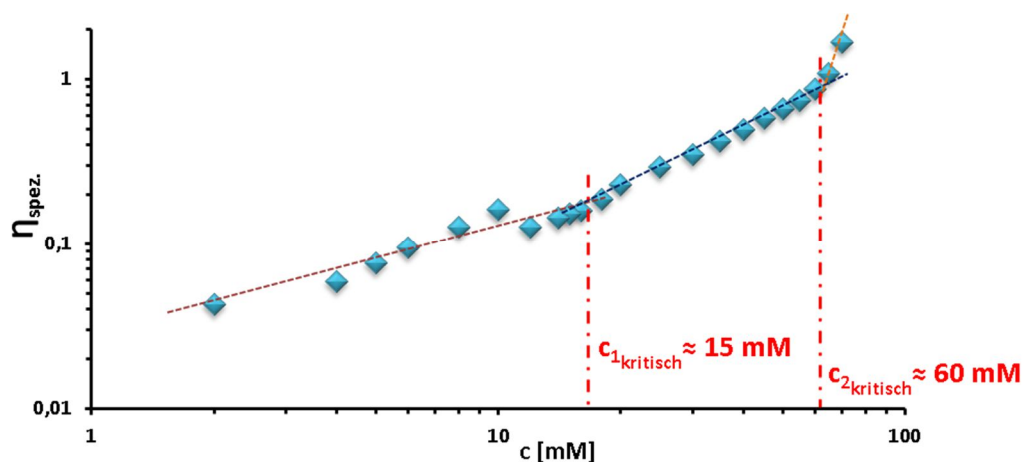


Abb. 4.106 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymers.

Die Viskositätsmessungen mussten bei einer Konzentration von $c = 70$ mM beendet werden, da oberhalb dieser Konzentration die Viskosität zu hoch war und nicht mehr mit einem Kugelfallviskosimeter gemessen werden konnten. Ab einer Konzentration von $c = 135$ mM konnte zudem ein Metallogel ausgebildet werden. Dieses wird im nächsten Abschnitt ausführlicher besprochen.

4.4.1.2.2 Analyse des gebildeten Metallogels

Bei einer Konzentration von $c = 135$ mM bildete das Metallopolymer ein Metallogel aus. In diesem Abschnitt soll zunächst erläutert werden wie dieses Gel herzustellen ist. Anschließend werden die mechanischen Eigenschaften dieses Gels beschrieben.

Um aus der Verbindung **120** ein Gel herzustellen, wurde zuerst das Zwitterion **67** eingewogen und trockenes DMSO wurde zugegeben, so dass eine Konzentration von $c \approx 150$ mM entstand. Da das Zwitterion alleine in so hohen Konzentrationen nicht löslich ist, wurde die gelbe Suspension einige Minuten auf 120 °C erwärmt und dann für eine Stunde ins Ultraschallbad bei 60 °C gestellt bis eine klare gelbe Lösung entstand. Anschließend wurde eine frisch angesetzte Eisen(II)chlorid-Lösung (0,6 Äq.) in trockenem DMSO zu der Lösung gegeben, so dass sich die gewünschte Konzentration von $c = 135$ mM ausbildet. Die Lösung färbte sich direkt dunkel violett und wurde für wenige Minuten bei 120 °C erwärmt und anschließend für mehrere Stunden in ein Ultraschallbad bei 60 °C gestellt. Die Lösung wurde dann erneut auf 120 °C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, so dass sich das Gel ausbilden konnte. Interessant war

hierbei, dass sich die Farbe von violett zu bräunlich änderte. Warum, konnte nicht geklärt werden. Auch hatte diese Farbänderung keinen Einfluss auf das Aggregationsverhalten.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Gels wurden mittels dynamischer Rheologie untersucht. Es wurde ein Frequenz-Sweep-Experiment bei einem festgelegten Stress von 0.1 % durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.107 a dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass G' (≈ 240 Pa - ≈ 800 Pa) über den gemessenen Frequenzbereich von 0–10 Hz deutlich höher ist als G'' (≈ 100 Pa). Aus den erhaltenen Kurven wurde das Verhältnis von G' zu G'' bestimmt um die Stabilität des Gels zu ermitteln. Je größer das Verhältnis von G' zu G'' ist, desto stabiler ist das Gel. Bei dem hier vorliegenden Gel konnte ein Verhältnis von $G'/G'' \approx 4$ ($G' = 250$ Pa, $G'' = 55$ Pa) ermittelt werden. Im Vergleich zu dem Metallogel welches aus der Verbindung **85** erhalten werden konnte ist dieses Gel deutlich schwächer. Das Verhältnis von G' zu G'' von **85** liegt bei 6-7, wohingegen dieses Gel nur ein Verhältnis von $G'/G'' \approx 4$ aufweisen kann. Zudem zeigt auch das Frequenz-Sweep-Experiment, dass das Gel **85** einen ca. 15-fach höheren G' -Wert (12100 Pa bei 10 Hz) aufweist als dieses Gel ($G' = 780$ Pa bei 10 Hz). Somit zeigt sich, dass dieses Gel hier nicht besonders stabil ist.

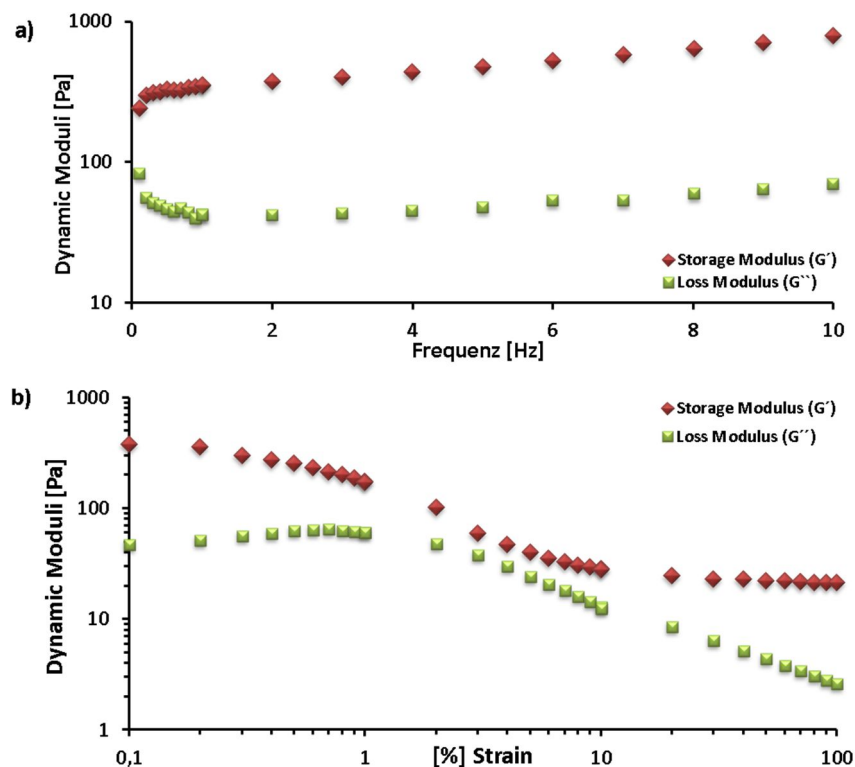


Abb. 4.107 Dynamische Rheologie des 135 mM Gels des Metallopolymers in DMSO. a) Frequenz sweep bei 0.1 % konstantem Strain. b) Strain sweep bei einer konstanten Frequenz von 3 Hz.

Des Weiteren wurde das Gel daraufhin untersucht, wie es sich verhält, wenn man die angelegte Deformation langsam erhöht. Hierzu wurde ein Strain-Sweep bei einer konstanten Frequenz von 3 Hz durchgeführt (s. Abb. 4.107 b). Die erhaltenen Messwerte zeigen, dass sich das Metallogel bis zu einer Belastung von 1 % kaum ändern und ein Plateau aufweisen. Ab einer Belastung von 1 % kann jedoch ein starker Abfall und eine Annäherung von G' und G'' beobachtet werden. Dieses ist

damit zu erklären, dass ab dieser Belastung die Gelstruktur zusammenbricht und sich das Gel nun eher wie eine Flüssigkeit verhält. Im Vergleich zu diesem Gel, brach die Struktur des Metallogels, welches aus der Verbindung **85** dargestellt wurde erst bei einer Belastung von 9 % bei 5 Hz zusammen. Somit zeigt sich auch bei diesem Experiment, dass das Gel **85** deutlich stabiler ist als das Gel welches über zwei zwitterionische Einheiten und eine Terpyridineinheit aufgebaut ist. Das erhaltene Gel ist, wie das Frequenz-Sweep-Experiment schon gezeigt hat, nicht besonders stabil. Es hat eher eine honigartige Konsistenz und ist nicht so leicht mit einem Spatel zu händeln, wie z.B. das Metallogel, welches aus der Verbindung **85** gebildet wurde (vgl. **Kapitel 4.1.4**). Um weitere Hinweise auf das makroskopische Verhalten des Metallogels zu erlangen, sollte geprüft werden, ob das Gel eher einer Scherverdünnung oder einer Scherverdickung unterliegt. Hierzu wurde das Gel mit Hilfe eines Spatels in eine Spritze überführt und durch eine aufgesetzte Nadel gepresst. Hierbei konnte beobachtet werden, dass das Gel die Spritze als Tröpfchen verließ (s. Abb. 4.108), welche jedoch höher viskos waren als das anfängliche Gel und kann nun mit einem Spatel bewegt werden ohne beschädigt zu werden, oder auseinander zu brechen.



Abb. 4.108 Das Gel in einer Spritze (oben) und nach dem Verlassen der Spritze.

Durch die angewandte Kraft, in Form des Druckes in der Spritze, nimmt das Material eine höher geordnete Struktur an und wird somit viskoser. Die Zunahme der Viskosität entsteht durch eine Strukturänderung am Fluid. Das Fluid ist ein Kolloid, welches aus Teilchen besteht die in der Lösung suspendiert sind. Diese Teilchen bewegen sich in der Lösung aneinander vorbei ohne sich zusammen zu lagern. Bei plötzlich auftretenden starken Kräften, wie der Druck der auf die Spritze ausgeübt wird, werden die vorher herrschenden Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen jedoch außer Kraft gesetzt und sie lagern sich zu größeren Teilchen zusammen. Es entsteht eine Strukturveränderung, wodurch sich die Teilchen berühren und miteinander „verkanten“ können. Hierbei werden dann die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Teilchen verdrängt und es können sich zum Beispiel mehr Wasserstoffbrücken zwischen den Teilchen ausbilden. Daraus resultieren größere Aggregate, welche schlechter aneinander vorbei gleiten können, was zu einem erhöhten Fließwiderstand führt und somit zu einer höheren Viskosität. Schematisch ist dieses in Abb. 4.109 dargestellt.

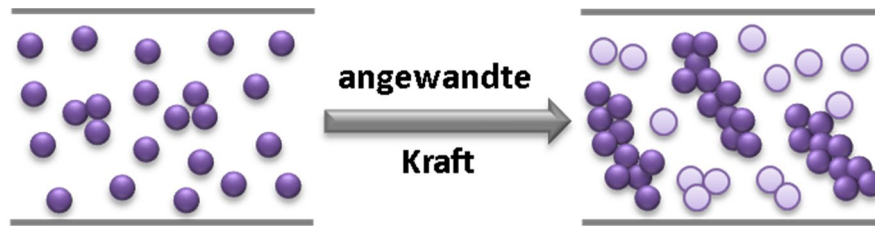


Abb. 4.109 Schematische Darstellung des scherverdickenden Verhaltens. Dunkellila sind die Teilchen dargestellt und helllila die Lösungsmittelmoleküle.

Zudem kann das so erhaltene Gel mehrere Tage in der gleichen Form verbleiben ohne seine Form zu ändern. Es konnte somit gezeigt werden, dass das Metallogel ein scherverdickendes Verhalten zeigt.

Aufgrund der orthogonalen Wechselwirkungen, welche verwendet wurden um das Metallopolymer auszubilden, ist die Schaltbarkeit des Gels von besonderem Interesse. Es konnte in **Kapitel 4.4.1.2.2** schon gezeigt werden, dass das Gel durch verschiedene externe Stimuli reversibel geschaltet werden kann. Dieses soll auch auf das vorliegende Gel übertragen werden. Zunächst wurde auch bei diesem Gel getestet, ob es sich durch Wärme verflüssigt. Hierzu wurde das Gel auf 150 °C erwärmt und es konnte eine Verflüssigung festgestellt werden (s. Abb. 4.110).

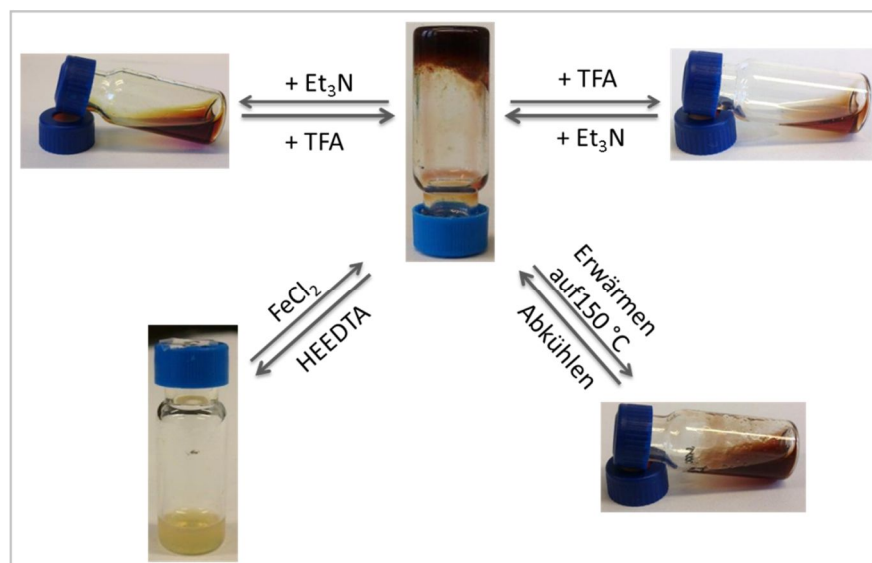


Abb. 4.110 Reversible Schaltbarkeit des Gels in DMSO durch Erwärmen/Abkühlen, die Zugabe von Säure oder Base und die Zugabe eines Metallchelators (HEEDTA) ($c = 135 \text{ mM}$).

Nachdem die Flüssigkeit langsam abgekühlt war, konnte die Gelstruktur zurück gewonnen werden. Es war jedoch nicht möglich, das Gel unterhalb einer Temperatur von 150 °C zu verflüssigen. Des Weiteren sollte der Einfluss des pH-Wertes auf die Gelbildung untersucht werden. Durch die Zugabe von Säure bzw. Base konnte eine Verflüssigung des Gels beobachtet werden. Nach der Neueinstellung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 5.8$ konnte das Gel zurück gewonnen

werden. Abschließend wurde die Schaltbarkeit mittels eines Metallchelators getestet. Nach der Zugabe von HEEDTA konnte eine gelbe viskose Flüssigkeit erhalten werden. Durch die erneute Zugabe von Eisen(II)chlorid konnte das Gel wieder zurück gewonnen werden.

Somit ist auch dieses Gel, genau wie das Gel **85**, insgesamt über drei verschiedene Einflüsse (Änderung des pH-Wertes, Temperatur und einen Metallchelator) reversibel schaltbar. Es ergeben sich im Vergleich dieser beiden Gele keinerlei Unterschiede in der Schaltbarkeit.

4.4.1.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Molekül **67** auch ohne die Zugabe eines Metalls ein lineares Polymer durch die zwei zwitterionischen Einheiten ausbilden kann. Fügt man dem System Eisen(II)chlorid zu, bilden sich verzweigt 3D-Polymere. Zudem ist es möglich dieses System reversibel zwischen Monomer, Metalldimer, linearen Polymer und verzweigtem 3D-Polymer zu schalten. Dieses ist in Abb. 4.111 schematisch zusammengefasst.

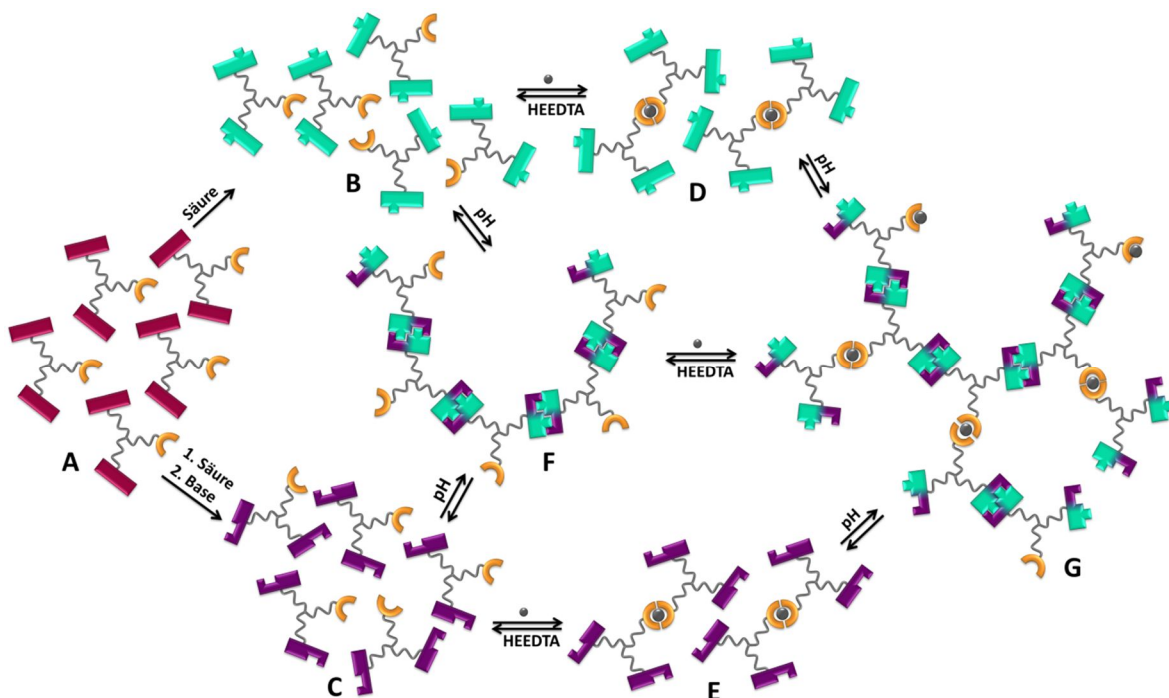


Abb. 4.111 Schematische Darstellung des Self-Assembly von Monomer **67** basierend auf der Anwesenheit von Metall-Ligand-Bindungen und Ionenpaar-Wechselwirkungen.

Nachdem die Schutzgruppen des Moleküls **A** entfernt wurden, kann ein kleines positiv oder negativ geladenes Monomer (**B** oder **C**) erhalten werden, je nachdem ob es in Säure oder Base gelöst ist. Das Monomer **B** bzw. **C** kann je nach vorhandenem Stimulus zu dem Dimer **E** bzw. **D** werden, wenn dem System ein Metallion, wie z.B. Eisen(II) zugeführt wird, oder zu dem linearen

Polymer **F**, wenn der pH-Wert auf pH = 5-7 eingestellt ist. Wenn beide Stimuli vorhanden sind, d.h. der richtige pH-Wert wie auch Metallionen, können 3D-netzwerkartige Polymere **G** beobachtet werden. All diese Prozesse sind reversibel und es kann auch bei diesem System eine gezielte Schaltung zwischen den Aggregationszuständen erfolgen.

Bei hohen Konzentrationen ($c > 130 \text{ mM}$) bildet sich ein Metallogel aus. Es zeigt ein scherverdickendes Verhalten und kann durch mehrere Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder der Zugabe eines Metallchelators, reversibel geschaltet werden.

4.4.2 Synthese, Charakterisierung und Aggregationsverhalten der Zielverbindungen 66

In diesem Unterkapitel soll die Zielverbindung **66** beschrieben und diskutiert werden. Zuerst wird die Synthese der Zielverbindung genauestens dargestellt. Danach soll die Darstellung und Analyse eines 3D-metallosupramolekularen Polymers aus dieser Zielverbindung diskutiert werden. Hier wird vor allem auf die Charakterisierung des Polymers, die Schaltbarkeit, die Gelbildung und auf den Einsatz verschiedener Metalle eingegangen.

4.4.2.1 Synthese der Zielverbindung 66

Die Zielverbindung **66** kann, genau wie die Zielverbindung **67** über den Triesterbaustein **59**, das TAEA **114** und die Terpyridinverbindung **115** hergestellt werden (vgl. hierzu Abb. 4.82). Da die Synthesen der zu verwendenden Verbindungen bereits erläutert wurden (Synthese des Triesters: **Kapitel 4.1.1**, das TAEA ist kommerziell erhältlich, Synthese der Terpyridinsäure: **Kapitel 4.4.1.1**), wird an dieser Stelle nicht noch einmal auf deren Herstellung eingegangen.

Das Zielmolekül **66** kann über fünf Reaktionsschritte erhalten werden. Als erstes wird das TAEA **114** mit Di-*tert*-butyl-dicarbonat selektiv an einer Stelle mit einer Boc-Schutzgruppe geschützt. Im nächsten Reaktionsschritt wird das einfach geschützte TAEA mit der Terpyridinsäure **115** an den verbleibenden zwei Stellen gekuppelt. Es schließt sich eine Entschützung mit TFA an die Reaktion an. Der daraus resultierende Baustein **124** kann dann in einem weiteren Schritt mit dem Triester **59**, ebenfalls über eine Kupplungsreaktion, kombiniert werden. Die so erhaltene geschützte Verbindung **125** wird dann im letzten Reaktionsschritt mittels TFA entschützt und nach der Einstellung des pH-Wertes auf pH = 5-7 kann die zwitterionische Zielverbindung **66** erhalten werden.

Die einfach Boc-geschützte TAEA-Verbindung **122** wurde genau wie in der Literatur^[169] angegeben synthetisiert. Es konnte eine Ausbeute von 97 % (Reinheit ca. 90 %, s. Anhang Abb. 8.6) erhalten werden (vgl. Abb. 4.112), was oberhalb der Literatúrausbeute von 92 % liegt.

Die geschützte TAEA-Verbindung **122** wurde in einer weiteren Reaktion mit der Terpyridinsäure **115** durch eine Kupplungsreaktion verbunden (vgl. Abb. 4.112). Das Mono-*N*-Boc-TAEA **122**, HCTU, NMM und 3 Äquivalente der Terpyridinsäure **115** wurden in DMF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Lösung wurde mit einem Ninhydrin-Test auf freie Amine getestet. Nachdem dieser Test negativ ausfiel, was darauf hinwies, dass sich das Edukt umgesetzt hatte, wurde die Lösung wässrig aufgearbeitet. Nach einer säuenchromatographischen Reinigung konnte die geschützte Terpyridinverbindung **123** als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 62 % erhalten werden.

In einem dritten Reaktionsschritt wurde die Terpyridinverbindung **123** entschützt (vgl. Abb. 4.112). Die geschützte Verbindung **123** wurde in Dichlormethan gelöst und zu dieser orangen Lösung wurde die gleiche Menge an TFA zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte das Amin **124** als brauner watteartiger Feststoff mit einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.

In einem weiteren Reaktionsschritt wurde der Terpyridinbaustein **124** mit dem Triester **59** verbunden. Das Amin **124** und der Triester **59** wurden zusammen mit HCTU und NMM in DMF gelöst und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde von dem erhaltenen Feststoff eine DC-Kontrolle durchgeführt und es konnten verschiedene Spots beobachtet werden. Einer der Spots blieb jedoch auf der Startlinie liegen und konnte auch mit den verschiedensten Lösungsmitteln und stationären Phasen nicht zum Laufen gebracht werden (genau wie bei der Zielverbindung **67**, vgl. Kapitel 4.4.1.1). Daher wurde das Rohprodukt **125** ohne weitere Reinigung zur Zielverbindung **66** umgesetzt (vgl. Abb. 4.112). Das Rohprodukt **125** wurde zur Entschützung in Dichlormethan gelöst und die gleiche Menge an TFA wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Feststoff wurde lyophilisiert und anschließend in Methanol mit 1 % TFA gelöst. Dieser Lösung wurde Wasser zugegeben und der pH-Wert mittels einer verdünnten Natriumhydroxidlösung auf pH = 5.83 eingestellt. Der dabei entstandene Feststoff wurde über einen Nylonfilter abfiltriert und nach Trocknung chromatographisch mittels MPLC gereinigt. Hierbei wurde als stationäre Phase RP18 verwendet und als mobile Phase wurde ein Gradient von 30 % Methanol, 70 % Wasser und 0.05 % TFA zu 100 % Methanol und 0.05 % TFA über einen Zeitraum von einer Stunde verwendet. Nach der Aufarbeitung wurde der Feststoff in Methanol mit 1 % TFA gelöst, die dreifache Menge an Wasser wurde zugefügt und der pH-Wert erneut auf pH = 5.84 eingestellt. Der entstandene weiße Feststoff wurde über einen Nylonfilter abfiltriert und das Zwitterion **66** konnte als beiger Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 94 % erhalten werden (s. Anhang Abb. 8.7). Die Ausbeute beträgt 31 % über die letzten beiden Reaktionsschritte. Die Zielverbindung **66** wurde mittels ^1H -NMR (s. Abb. 4.114) ^{13}C -NMR und MALDI charakterisiert.

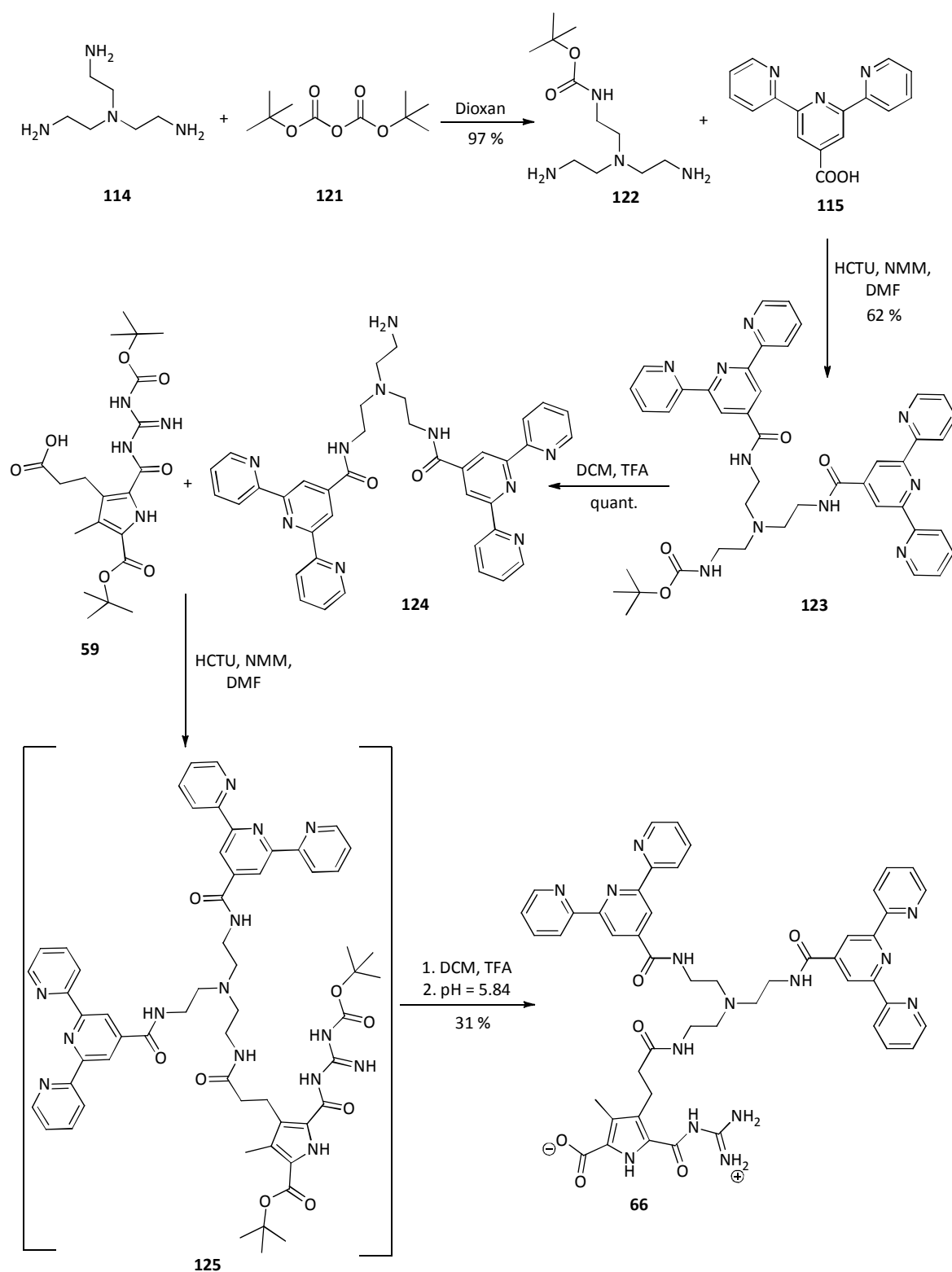


Abb. 4.112 Die Darstellung der Zielverbindung 66.

4.4.2.2 Darstellung und Analyse eines 3D-metall-supramolekularen Polymers

Um aus der Zielverbindung **66** ein Metallopolymer herzustellen, wurde das Zwitterion **66** in trockenem DMSO gelöst und mit einer frisch angesetzte Eisen(II)chlorid-Lösung (1.3 Äquivalente) in DMSO versetzt. Die gelbe Lösung wurde direkt dunkel violett und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das DMSO unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **126** konnte als dunkel violett metallisch schimmernder Feststoff (s. Abb. 4.113) in quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

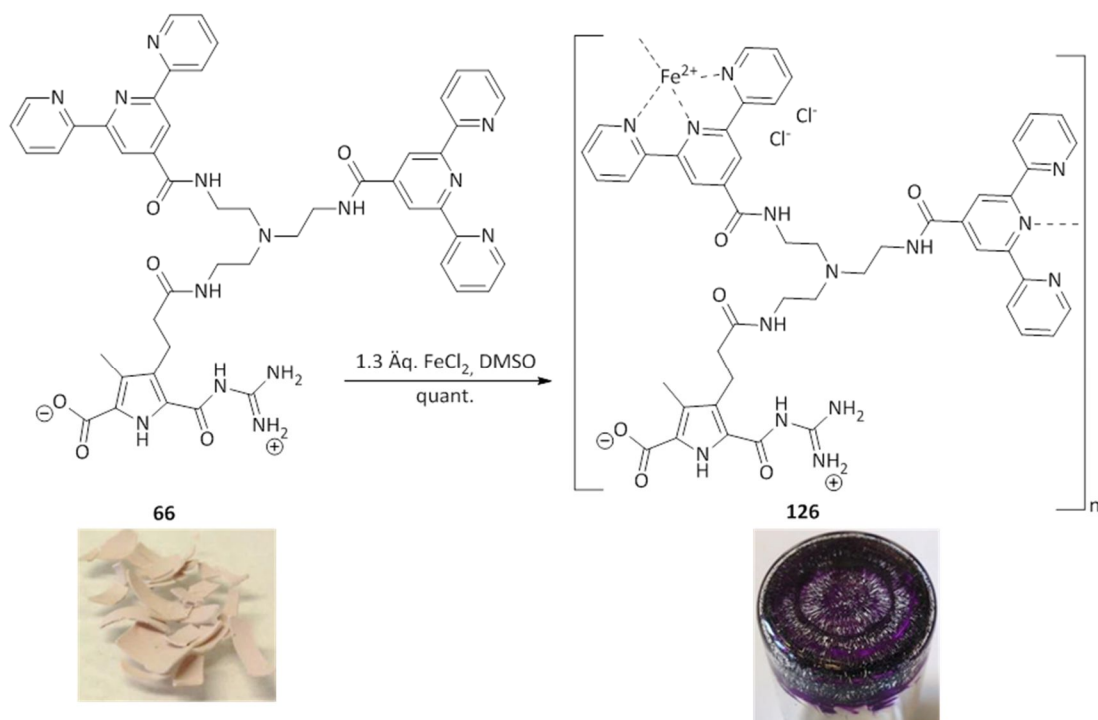


Abb. 4.113 Die Bildung des Metallopolymers **126** und Photographien der jeweiligen Feststoffe der Substanzen.

Zur Charakterisierung dieses Metallopolymers **126** wurde ein ¹H-NMR in DMSO-*d*₆ aufgenommen, welches mit dem Spektrum des Zwitterion **66** verglichen wurde (s. Abb. 114). Es konnten auch bei dieser Verbindung signifikante Signalverschiebungen der Terpyridinprotonen bei dem Metallopolymer beobachtet werden. Zudem waren die Aufspaltungen der Signale des Komplexes nicht mehr scharf zu erkennen, wie z.B. ein Dublett von Dublett von Dublett, sondern nur noch als breite Singulett zu beobachten. Es konnte eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen 6,6'' beobachtet werden (s. Abb.4.114, rot dargestellt), wie bei allen bisher diskutierten Systemen. Auch die Protonen 3,3'' zeigten eine Tieffeldverschiebung (s. Abb.4.114, lila dargestellt), genau wie es bei den anderen Systemen auch der Fall war. Im Gegensatz zu den Verschiebungen der Terpyridinprotonen, konnte bei den aliphatischen Gruppen und der Pyrroleinheit keine Verschiebung der Protonen beobachtet werden. Die Protonen der NH-Signale des TAEA-Linkers wurden jedoch leicht tieffeldverschoben und auch ein Signal der Guanidingruppe (in Abb. 4.114

orange umkreist) wurde leicht tieffeldverschoben. Ansonsten war keine Verschiebung der NH-Signale der Guanidingruppe zu sehen.

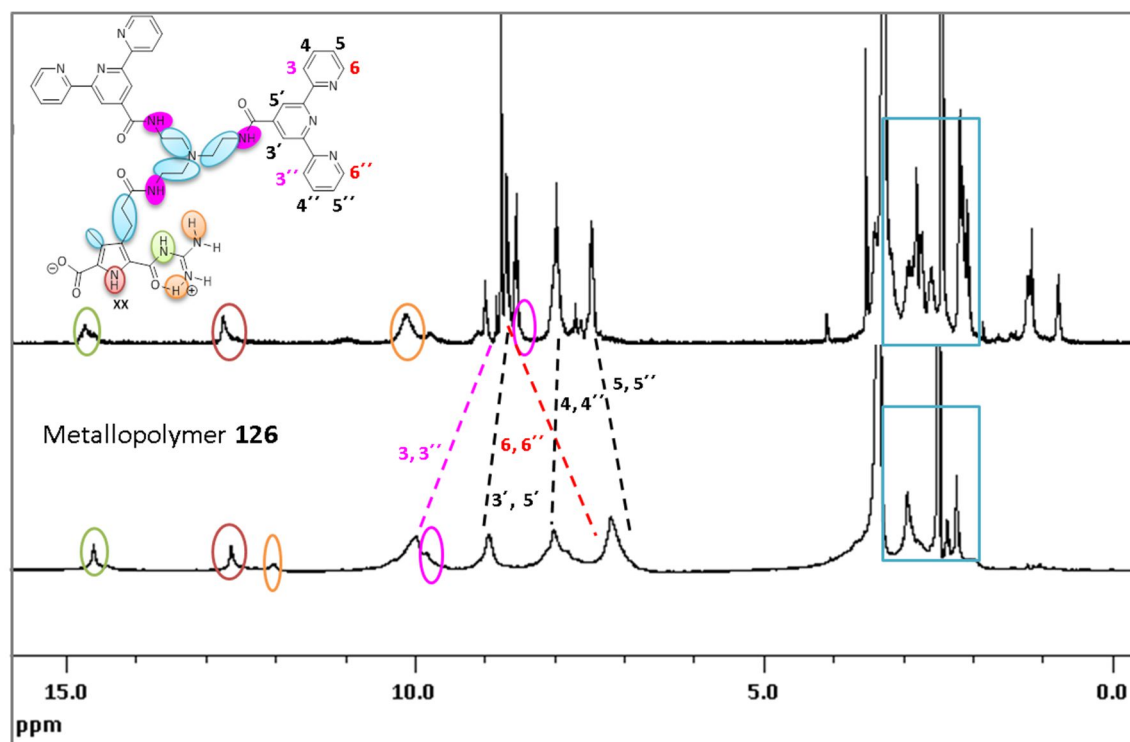


Abb. 4.114 Vergleich der Signalverschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum des Zwitterions **66** im Vergleich zu dem Metallopolymer **126** ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz, $c = 13 \text{ mM}$).

Im direkten Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von diesem Metallopolymer **126** und dem Metallopolymer **120** (vgl. hierzu **Kapitel 4.4.1.2**, S. 152) ist zu erkennen, alle Signale in der gleichen Größenordnung liegen und die gleiche Art von Verschiebung erfahren.

Es konnte somit auch aus dem Molekül **66** ein supramolekulares Metallopolymer hergestellt werden. Da dieses Molekül, genau wie die bereits beschriebenen Moleküle **68**, **69** und **70**, über eine zwitterionische Bindungsstelle und zwei Metall-Ligand-Wechselwirkungen verfügt wird vermutet, dass auch dieses Molekül nach der Zugabe von Fe^{2+} -Ionen verzweigte 3D-Polymere ausbilden kann. Um diese Vermutung zu überprüfen, sollten AFM-Messungen des Metallopolymer bei einer Konzentration von $c = 0.3 \text{ mM}$ und $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO durchgeführt werden. Hierbei konnte jedoch lediglich die Mica-Oberfläche beobachtet werden und keinerlei Aggregate. Daher wurde die Konzentration weiter erhöht bis schließlich bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$ Aggregate erhalten werden konnten. So konnten bei einer 10 mM-Lösung große vernetzte Strukturen erhalten werden, die in ihrem Aussehen einem Schwamm ähneln (s. Abb. 4.115). Dieses Netzwerk ist mehrere Mikrometer lang und breit. Die Aggregate weisen eine Höhe von 1-2 nm auf und haben eine Breite von ca. 70-100 nm, wobei auch hier die Breite keine aussagekräftige Größe darstellt (vgl. **Kapitel 4.1.3**, S. 77-78).

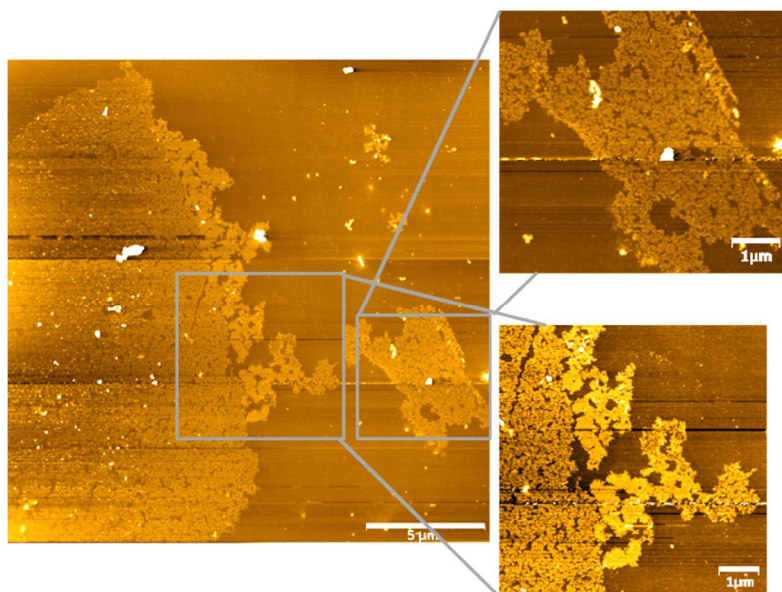


Abb. 4.115 AFM-Aufnahmen des Metallopolymer **126** bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$ in DMSO, gemessen auf Mica.

4.4.2.2.1 Schaltbarkeit des Polymers

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln näher erläutert wurde ist es möglich, die Systeme, die während dieser Arbeit hergestellt wurden, reversibel durch verschiedene Stimuli zu schalten. Da sich dieses System nur in der Verknüpfung der Terpyridine und der zwitterionischen Einheit von den schon beschriebenen Systemen **68**, **69** und **70** unterscheidet, sollte es möglich sein, auch dieses System reversibel schalten zu können. Um dieses zu überprüfen wurden verschiedene Messungen durchgeführt. So wurde das System mittels AFM- und Viskositäts-Messungen auf sein Aggregationsverhalten hin untersucht, nachdem Säure und Base zugesetzt wurden. Des Weiteren sollte das Verhalten des Systems bei verschiedenen Konzentrationen studiert werden. Hierzu wurden ebenfalls AFM- und Viskositätsmessungen herangezogen. Zusätzlich wurden noch Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt.

Änderung des pH-Wertes

Zunächst soll das Aggregationsverhalten des Systems nach der Änderung des pH-Wertes untersucht werden. Hierzu wurden die Lösungen des reinen Polymer **126**, des Polymer nach der Zugabe von TFA und des Polymer nach der Zugabe von Et_3N bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$ in DMSO mit Hilfe von AFM-Experimenten untersucht. Die jeweiligen Lösungen wurden mittels eines spin-coating-Verfahrens (4 Minuten bei 60 rps) auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche aufgetragen und direkt vermessen. Die erhaltenen Bilder sind in Abb. 4.116 zusammengefasst.

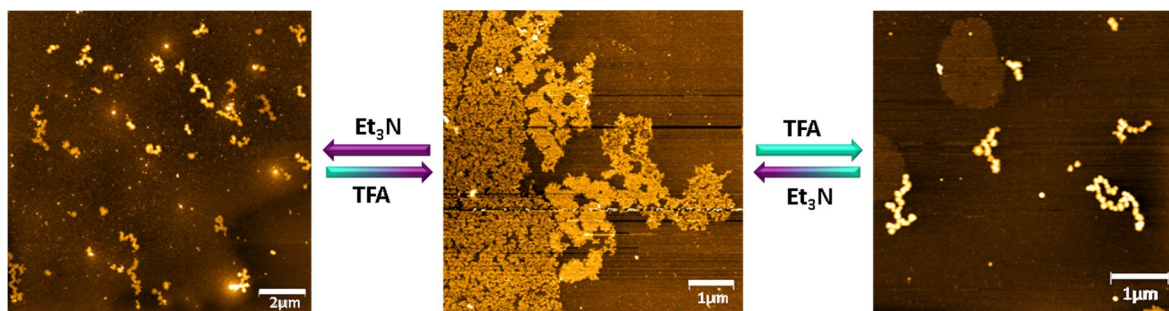


Abb. 4.116 Schaltbarkeit des Systems **126**. AFM-Aufnahme in DMSO, $c = 10 \text{ mM}$, gemessen auf Mica. Links: das System nach der Zugabe von Et_3N , Mitte: das 3D-Polymer am Anfang und nach der Rückgewinnung, Rechts: das System nach der Zugabe von TFA.

Das Metallopolymer weist eine stark vernetzte Struktur auf (s. Abb. 4.116 Mitte). Nach der Zugabe von TFA werden diese Vernetzungen aufgebrochen und das System liegt als lineare Struktur vor (s. Abb. 4.116 rechts). Die linearen Aggregate lassen sich damit erklären, dass durch die Zugabe der Säure das Molekül als Kation vorliegt. Dieses kann über die Pyrrol-Guanidin-Einheit keine Dimere mehr ausbilden. Stattdessen findet nur noch eine Komplexierung der Eisen(II)ionen über die Terpyridineinheiten statt, was in einer linearen Struktur resultiert. Dieses konnte auch schon bei den Systemen **68**, **69** und **70** beobachtet werden. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 4.117 dargestellt.

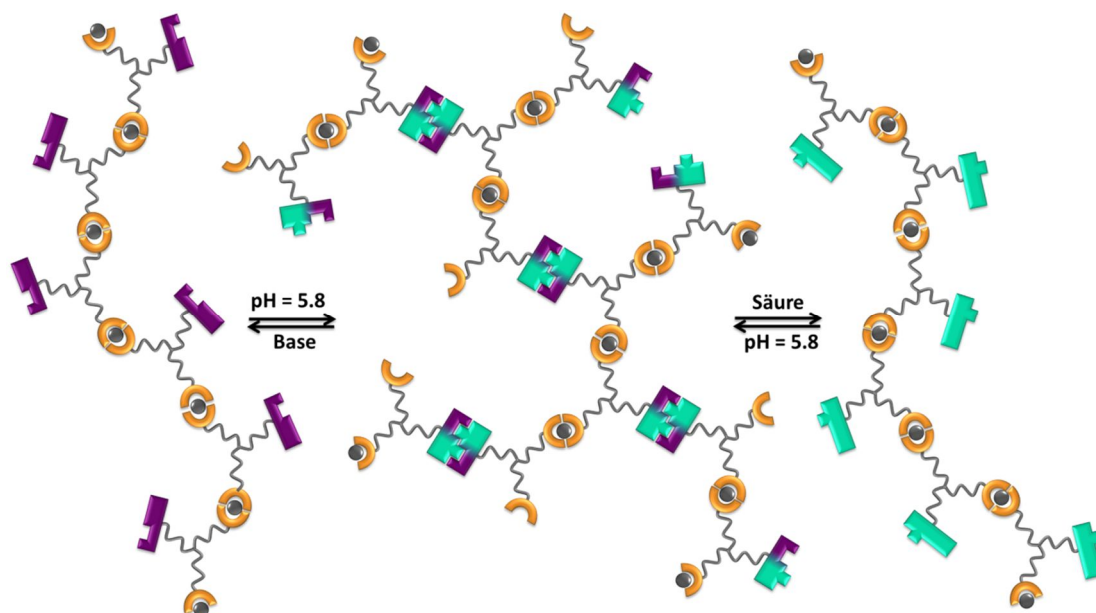


Abb. 4.117 Schematische Darstellung der Schaltbarkeit des verzweigten Metallopolymers **126**. Das Metallo-polymer (Mitte) wird durch Zugabe von Säure zu einem positiv geladenen linearen Polymer (rechts), oder durch Zugabe von Base zu einem negativ geladenen linearen Polymer (links). Beide Prozesse sind reversibel und das verzweigte Metallopolymer kann zurück erhalten werden wenn der pH-Wert wieder bei $\text{pH} = 5.8$ liegt.

Fügt man dem System äquimolare Mengen an Base zu, so liegt auch bei diesem System die Pyrrol-Guanidin-Einheit wieder in der zwitterionischen Form vor und eine Vernetzung kann wieder erfolgen. Wird ein Überschuss an Base zugesetzt, entstehen auch hier die linearen Polymerstrukturen (s. Abb. 4.116 links). Dieses ist genau wie bei der Zugabe der Säure zu erklären, nur dass jetzt ein Anion vorliegt. Wird das System wieder auf einen pH-Wert von pH = 5-7 gebracht, können die Netzwerke zurück gewonnen werden. Dieses System ist somit, genau wie die Systeme **85**, **91**, **113** und **120** reversibel sowohl durch Säure, wie auch durch Base schaltbar. Es zeigt sich somit bei den verschiedenen Systemen **85**, **91**, **113** und **126** kein wirklicher Unterschied in der Schaltbarkeit. Alle Systeme lassen sich von netzwerkartigen Polymeren zu linearen Polymeren reversibel schalten.

Um dieses auch noch mit einer anderen Methode zu untersuchen, wurden zusätzlich Viskositätsmessungen von einer 20 mM Lösung in DMSO mittels eines Kugelfallviskosimeters durchgeführt. Es wurde hierbei die Viskosität des verzweigten Metallopolymers und jeweils nach der Zugabe von TFA und Et₃N bestimmt. Das verzweigte 3D-Polymer besitzt eine relative Viskosität von 1.16 (s. Abb.4.118).

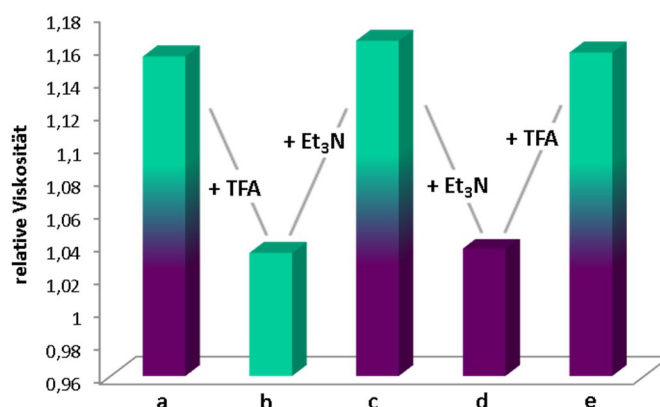


Abb. 4.118 Veränderung der relativen Viskosität einer Lösung des 3D-Polymers **126** ($c = 20$ mM in DMSO) nach abwechselnder Zugabe der gleichen Menge an TFA und Triethylamin.

Wird dem System TFA zugesetzt, verringert sich die relative Viskosität auf 1.03. Nach der Zugabe äquimolarer Mengen an Base kann wieder eine relative Viskosität von 1.16 erhalten werden. Diese entspricht der Ausgangsviskosität, da die Verzweigung des Systems wieder hergestellt wurde. Wird dem System ein Überschuss an Base zugesetzt, verringert sich die Viskosität, auf einen Wert von 1.03 (s. Abb. 4.118). Durch die Einstellung des pH-Wertes auf pH = 5-7 kann auch in diesem Fall der Ausgangswert von 1.16 zurück erhalten werden. Das Zwitterion wurde wieder ausgebildet und damit auch die Verzweigung der Aggregate. Es ist somit auch bei diesem System möglich, das Polymer gezielt, sowohl durch Säure als auch durch Base, reversibel und mehrfach zwischen einem verzweigten 3D-Polymer und einem linearen Polymer zu schalten.

Auch dieses System kann mittels HEEDTA an der Metall-Ligand-Wechselwirkung reversibel geschaltet werden. Dieses wurde, wie schon bei dem System **91** dargestellt (vgl. **Kapitel 4.2.2.1**) überprüft.

Konzentrationsabhängigkeit

Der nächste Punkt, der untersucht werden sollte, war das Verhalten des Systems auf die Änderung der Konzentration. Hierzu wurde eine 0.2 mM-Lösung des 3D-Polymers **126** in DMSO mittels AFM-Messungen untersucht. Es zeigte sich, dass bei so einer geringen Konzentration kleine runde Strukturen zu beobachten sind, die eine Höhe von ca. 3 nm aufweisen (s. Abb. 4.119).

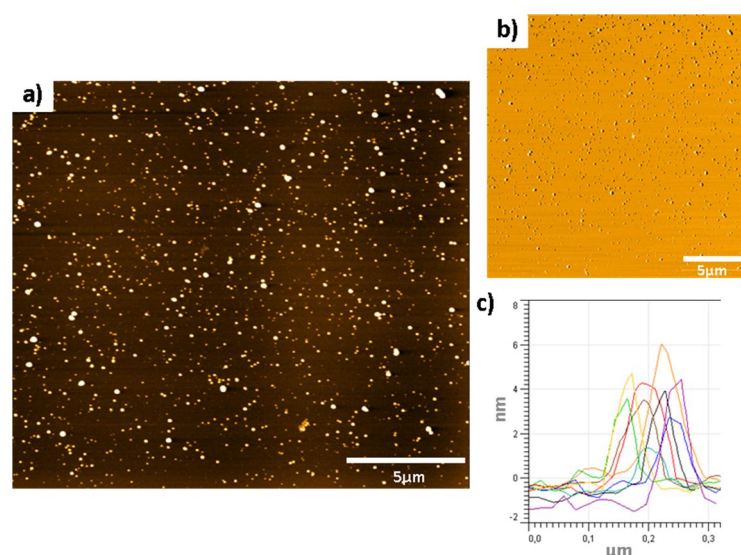


Abb. 4.119 AFM-Messung des 3D-Polymers **126** bei $c = 0.2$ mM in DMSO auf Mica. a) das Höhenbild, b) das dazugehörige Phasenbild und c) die Höhe von vermessenen Partikeln in nm.

Anhand des Phasenbildes ist zu erkennen, dass es sich bei den gebildeten Strukturen nicht um Vesikel handelt, da hierfür der charakteristische Halo um die Strukturen fehlt. Daher wird angenommen, dass es sich bei diesen Strukturen um Container handelt, wie sie auch bei den Systemen **85**, **91** und **113** schon gefunden wurden. Um genauer sagen zu können ob die gefundenen Höhenprofile der cyclischen Strukturen im AFM zu den vermuteten Container-Strukturen passen, wurden Kraftfeld-Rechnungen von Wilhelm Sicking für solche cyclischen hexameren Container-Strukturen angefertigt. Die dabei gefundene Minimumstruktur zeigte, dass es auch bei diesem System möglich ist, solche Container-Strukturen auszubilden. Die Abmessungen dieser Container zeigten auch, dass sie in der gleichen Größenordnung liegen wie die gefundenen Abmessungen in den AFM-Aufnahmen. So konnte bei den berechneten Container-Strukturen eine Höhe von ungefähr 3 nm und ein Durchmesser von ungefähr 5 nm gefunden werden.

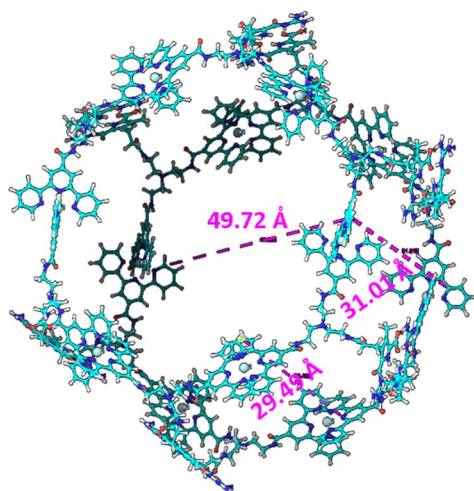


Abb. 4.120 Kraftfeld-Rechnung der cyclischen hexameren Container-Struktur des Moleküls **126**.

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei niedrigen Konzentrationen solche Container-Strukturen vorhanden sind. Bei höheren Konzentrationen lassen sich dann jedoch die verzweigten Polymere wieder finden (s. Abb. 4.115). Diese Änderung des Aggregationszustandes sollte sich auch in der Viskosität wieder finden lassen. Daher wurden die Viskositäten des positiv geladenen Monomers, des Zwitterions **66**, des positiv geladenen linearen Polymers und des verzweigten 3D-Polymers **126** in DMSO bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Wie in Abb. 4.121 zu erkennen ist, sind die Viskositäten des Monomers und des Dimers, welches über die zwitterionische Bindungsstelle ausgebildet wird, nahezu gleich und weisen nur eine geringe relative Viskosität über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich auf.

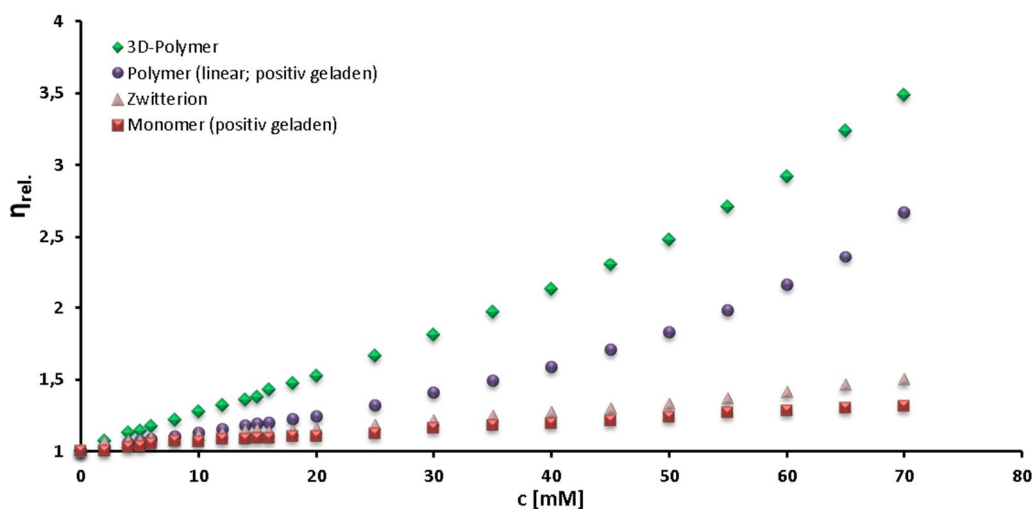


Abb. 4.121 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem positiv geladenen Monomer, dem Zwitterion **66**, dem positiv geladenen linearen Polymer und dem verzweigten 3D-Polymer **126** in DMSO.

Bei einer Konzentration von $c = 20$ mM beträgt die relative Viskosität des Monomers 1.10 und die des Dimers 1.15. Es kann eine Steigerung auf 1.31 bei einer Konzentration von $c = 70$ mM bei dem

Monomer und eine Steigerung auf 1.49 bei dem Dimer beobachtet werden. Der geringe Anstieg der Viskositäten dieser beiden Strukturen lässt sich damit erklären, dass die kleinen Aggregate den Fließwiderstand nur gering erhöhen und somit nur einen geringen Einfluss auf die Viskosität haben. Die relative Viskosität des positiv geladenen linearen Polymers liegt bei einer Konzentration von $c = 20 \text{ mM}$ hingegen bei 1.24 und liegt somit oberhalb der Viskositäten des Monomers und des Dimers. Ab einer Konzentration von 20 mM ist dann ein Anstieg in der Viskosität bis zu einem Wert von 2.67 bei einer Konzentration von $c = 70 \text{ mM}$ zu erkennen. Durch das Ausbilden von größeren Aggregaten wird der Fließwiderstand im Gegensatz zu dem Dimer/Monomer erhöht und es erfolgt ein Anstieg der Viskosität. Im Vergleich dazu weist das verzweigte Polymer eine noch höhere Viskosität auf. Aufgrund der stark ausgebildeten netzwerkartigen Struktur liegt hier ein sehr großes Aggregat vor, wodurch der Fließwiderstand stark erhöht ist. So besitzt das verzweigte Polymer die ganze Zeit über die höchste Viskosität, $1.52 (20 \text{ mM}) \rightarrow 2.13 (40 \text{ mM}) \rightarrow 3.49 (70 \text{ mM})$.

Auch bei diesem System wurde die spezifische Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration in einem doppelt logarithmischen Diagramm aufgetragen, umso Informationen über den vorliegenden Polymerisationsmechanismus zu erhalten. Wie aus Abb. 4.122 hervorgeht, kann bei diesem System ein Graph mit zwei unterschiedlichen Steigungen (0.85 und 1.18) erhalten werden. Somit lässt sich ähnlich wie bei dem System **113** auch nur eine kritische Konzentration finden. Diese liegt in diesem Fall bei $c_{\text{kritisch}} \approx 25 \text{ mM}$ und weist daraufhin, dass auch hier ein Ring-Ketten-Polymerisationsmechanismus vorliegt.

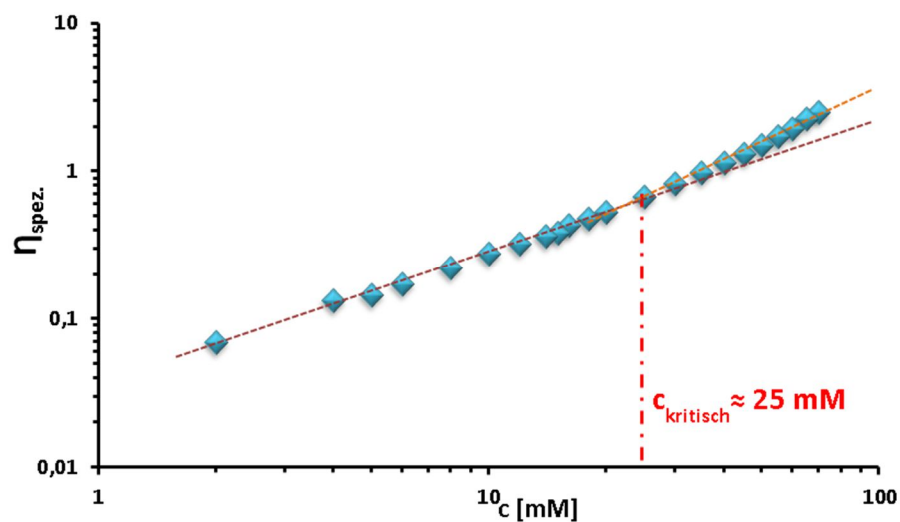


Abb. 4.122 Doppelt logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez.}}$) gegen die Konzentration des 3D-Polymers.

Auch bei diesem System erfolgt der Übergang der cyclischen Aggregate, welche sich unterhalb der kritischen Konzentration von $c_{\text{kritisch}} \approx 25 \text{ mM}$ befindet direkt und ohne Intermediate zu bilden zu verzweigten 3D-Polymerstruktur welche über der kritischen Konzentration vermutlich vorliegen.

Die Viskositätsmessungen konnten nur bis zu einer Konzentration von $c = 70 \text{ mM}$ gemessen werden, da oberhalb dieser Konzentration die Viskosität zu hoch war und nicht mehr mit einem Kugelfallviskosimeter gemessen werden konnten. Ab einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ konnte zudem ein Metallogel ausgebildet werden. Dieses wird im nächsten Abschnitt ausführlicher besprochen.

4.4.2.2 Analyse des gebildeten Metallogels

Bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ bildete auch dieses Metallopolymere ein Gel aus. Die Herstellung dieses Gels war analog zu der Herstellung des Gels, welches aus der Verbindung **67** erhalten wurde (vgl. **Kapitel 4.4.1.2.2**), mit der Ausnahme, dass hier 1.1 Äquivalente des Eisen(II)chlorids verwendet wurden. Bei dem System **67** wurden nur 0.6 Äquivalente Eisen(II)chlorid verwendet, da dieses System über nur eine Terpyridineinheit verfügt.

Dieses Gel wurde wie auch die Gele, welche aus den Verbindungen **67** und **69** hergestellt wurden, auf seine Schaltbarkeit mittels externer Stimuli, wie die Änderung des pH-Wertes, Temperatur und Zugabe eines Metallchelators untersucht. Wie aus Abb. 4.123 zu erkennen ist, ist auch dieses Gel reversibel durch diese Einflüsse schaltbar. So wird das Gel bei Erwärmen auf 150 °C in den Solzustand überführt, genauso wie nach der Zugabe von Säure, Base oder des Metallchelators HEEDTA. Der Gelzustand wird jedoch wieder zurückerhalten, nachdem das Sol auf Raumtemperatur abgekühlt bzw. dem Sol äquimolare Mengen Base/ Säure oder Eisen(II)chlorid zugegeben werden. Auch dieses Gel ist somit insgesamt über drei verschiedene Einflüsse (pH-Änderung, Temperatur und einen Metallchelator) reversibel schaltbar.

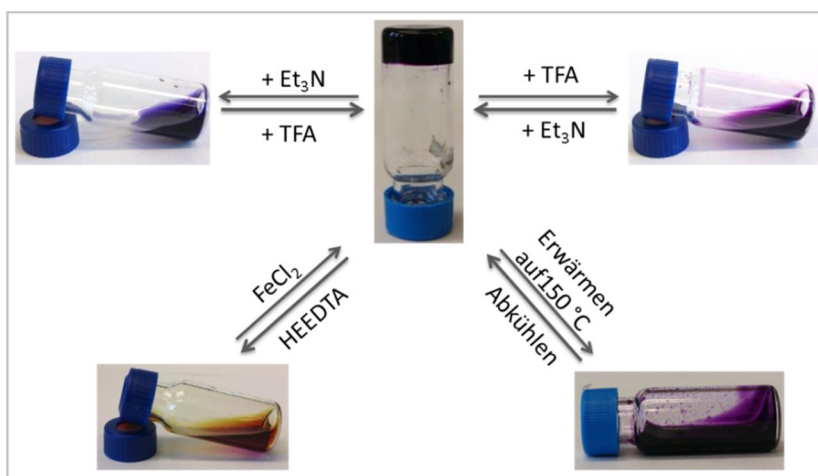


Abb. 4.123 Reversible Schaltbarkeit des Gels in DMSO durch Erwärmen/Abkühlen, die Zugabe von Säure oder Base und die Zugabe eines Metallchelators (HEEDTA) ($c = 135 \text{ mM}$).

Als nächstes sollte geprüft werden, was für mechanische Eigenschaften das Gel aufweist. Das vorliegende Gel besitzt eine honigartige Konsistenz (s. Abb.4.124 a). Zuerst sollte mit diesem Gel getestet werden, ob es ein scherverdickendes oder scherverdünnendes Verhalten zeigt. Hierzu wurde das Gel mit Hilfe eines Spatels in eine Spritze überführt und es wurde versucht, das Gel durch eine aufgesetzte Kanüle zupressen. Jedoch gelang dieses nicht, da sich das Gel durch den angewendeten Druck nicht verflüssigen ließ, sondern viskoser wurde und somit nicht durch die Kanüle gepresst werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Kanüle entfernt und es wurde erneut versucht, das Gel mit Hilfe von Druck aus der Spritze heraus zu befördern. Hierbei konnte beobachtet werden, dass das Gel die Spritze in einem langen, viskosen Faden verließ, welcher mit der Zeit abbriss (s. Abb. 4.124 b). Dieses ist damit zu erklären, dass das Material durch die angewandte Kraft eine höher geordnete Struktur annimmt und somit viskoser wird (vgl. hierzu S. 160-161).

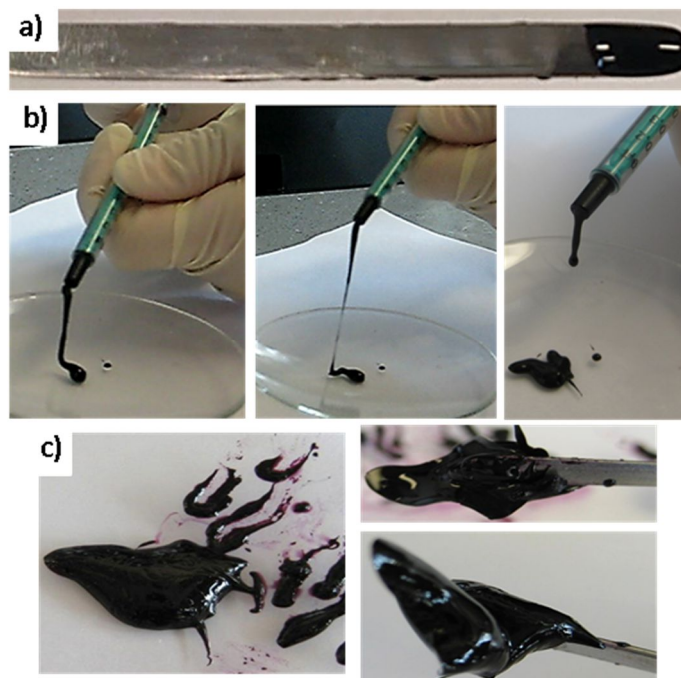


Abb. 4.124 a) Das Metallogel **126** auf einem Spatel. b) Das Gel während des Injizierens durch eine Spritze und c) Das Gel direkt nach der Injektion durch eine Spritze. Es hat seine Morphologie geändert und wirkt nun eher wie ein Harz.

Nachdem das Gel die Spritze verlassen hat, ist es aufgrund der ausgeübten Kraft, die auf das Gel während des Herausdrückens aus der Spritze gewirkt hat, viel fester geworden. Es ist nicht mehr honigartig, und wirkt „feucht“ sondern hat eher die Konsistenz von einem Harz (vgl. Abb. 4.124 c). Es ist jetzt leicht mit einem Spatel zu bewegen und es wirkt stabiler und fester als vor dem Test. Das so erhaltene Gel behält auch über einen Tag lang diese neue Festigkeit und Form. Ob sich der vorherige Zustand wieder ausbildet oder ob das Gel dauerhaft seine neu erhaltene Form und Festigkeit behält wurde lediglich über einen Tag lang getestet, da das Material für weitere Messungen und Tests benötigt wurde. Die neu erworbene Festigkeit deutet darauf hin, dass das hier vorliegende Gel ein scherverdickendes Verhalten aufweist. Um das Gel noch genauer zu

untersuchen, wurden Rheologie-Messungen durchgeführt. Als erstes wurde ein Frequenz-Sweep-Experiment bei einem festgelegten Stress von 0.1 % durchgeführt. Hierzu wurde das Gel im festen Zustand mit Hilfe eines Spatels auf das Rheometer aufgetragen und dann eine Stunde lang stabilisiert und anschließend vermessen. Es konnte beobachtet werden, dass G' ($\approx 6 \times 10^4$ Pa $\approx 4 \times 10^5$ Pa) auch bei diesem System über den gemessenen Frequenzbereich vom 0–100 Hz viel höher ist als G'' ($\approx 2 \times 10^4$ Pa) (s. Abb. 4.125 a). Anhand der Messung lässt sich ein Verhältnis von G'/G'' von ≈ 6 erhalten ($G' = 174000$, $G'' = 29200$). Dieses zeigt an, dass es sich bei dem gebildeten Metallogel um ein stabiles Gel handelt. Der Wert liegt genau in dem Bereich wie bei dem Gel welches aus der Verbindung **69** erhalten wurde ($G'/G'' = 6-7$) und deutlich über dem Wert für das Gel welches aus der Vergleichsverbindung **67** erhalten wurde ($G'/G'' \approx 4$). Somit kann festgehalten werden, dass für ein stabiles Metallogel die mehrfache Anwesenheit von Terpyridineinheiten deutlich bevorzugt ist im Gegensatz zu der mehrfachen Anwesenheit von den zwitterionischen Einheiten, bei dieser Art von Systemen.

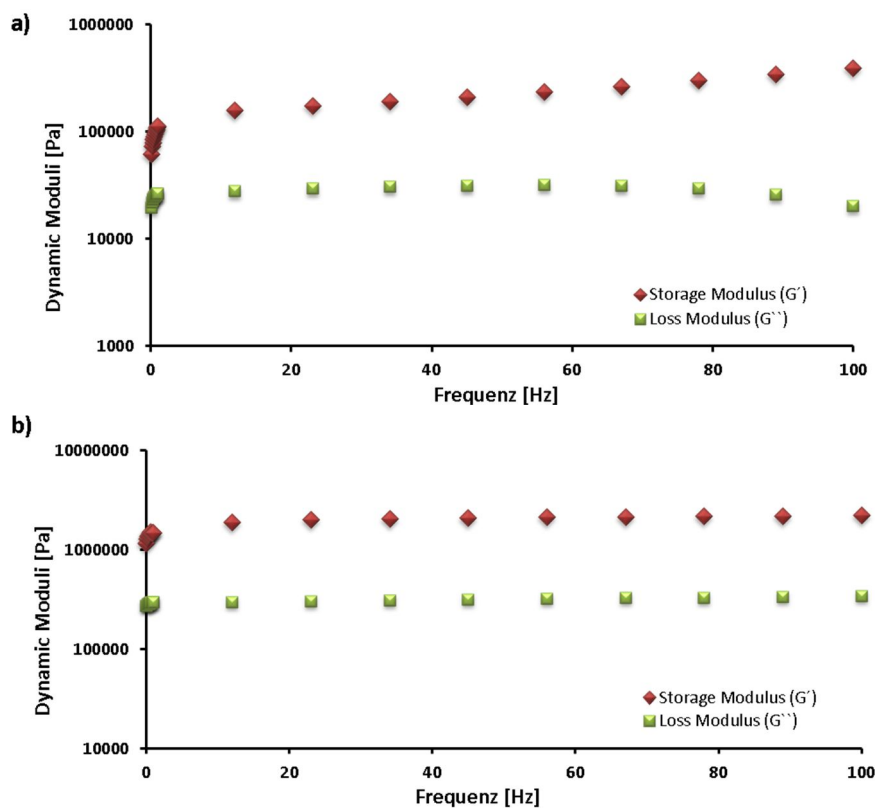


Abb. 4.125 Dynamische Rheologie des 135 mM Gels des Metallopolymers in DMSO. Frequenz sweep bei 0.1 % konstantem Strain. a) 1. Messung, b) 2. Messung.

Nach dieser Messung wurde das Gel erneut für 2 Stunden auf dem Gerät gelassen, damit es sich erneut stabilisieren konnte und wurde erneut vermessen. Wie zu erwarten war, befindet sich G' über den gesamten Frequenzbereich weit über G'' (s. Abb. 4.125 b). Was jedoch sehr erstaunlich ist, ist dass das Gel noch stabiler geworden zu sein scheint. So weist G' nun einen Wert von $\approx 2 \times 10^6$ Pa auf, was um eine Zehnerpotenz höher ist als bei der ersten Messung. Für dieses Verhalten kann es zwei mögliche Erklärungen geben. Zum einen kann es sein, dass sich das Gel bei

der ersten Messung noch nicht vollständig stabilisiert hatte, bevor es gemessen wurde und somit einen geringeren Wert von G' aufwies. Zum anderen ist es auch möglich, dass das Material durch die angewendete Kraft eine höher geordnete Struktur angenommen hat, somit viskoser geworden ist und sich damit die erhöhten Werte von G' erklären lassen. Der Wert des Verhältnisses von G'/G'' liegt in diesem Fall bei ≈ 6.5 ($G'=1990000$, $G''=306000$), was aussagt, dass das Gel definitiv stabiler geworden ist.

Um weitere Erkenntnisse hierzu zu erhalten, wurde in Strain-Sweep-Experiment bei einer konstanten Frequenz von 5 Hz durchgeführt (s. Abb. 4.126). Die erhaltenen Messwerte zeigen, dass sich das Metallogel bis zu einer Belastung von 2 % kaum ändern und ein Plateau aufweist. Ab einer Belastung von 2 % kann jedoch ein starker Abfall und eine Annäherung von G' und G'' beobachtet werden und bei einer Belastung von ≈ 40 % überlagern sich die beiden Kurven. Dieses ist damit zu erklären, dass ab einer Belastung von 2 % die Gelstruktur zusammenbricht und sich das Gel nun eher wie eine Flüssigkeit verhält. Wie auch bei dem System **120** (1 % bei 3 Hz) liegt der Wert des Strain-Sweep bei recht geringen Prozent-Werten. Somit ist bei diesen beiden Gelen nicht viel Belastung nötig um die Gelstruktur aufzubrechen. Anders verhält sich hier das System **85**. Hier wird eine Belastung von 9 % bei 5 Hz benötigt um die Gelstruktur aufzubrechen. Somit scheint das System **85** von allen gezeigten Gelen am längsten seine Gelstruktur zu behalten wenn eine Belastung auf die Gele wirkt.

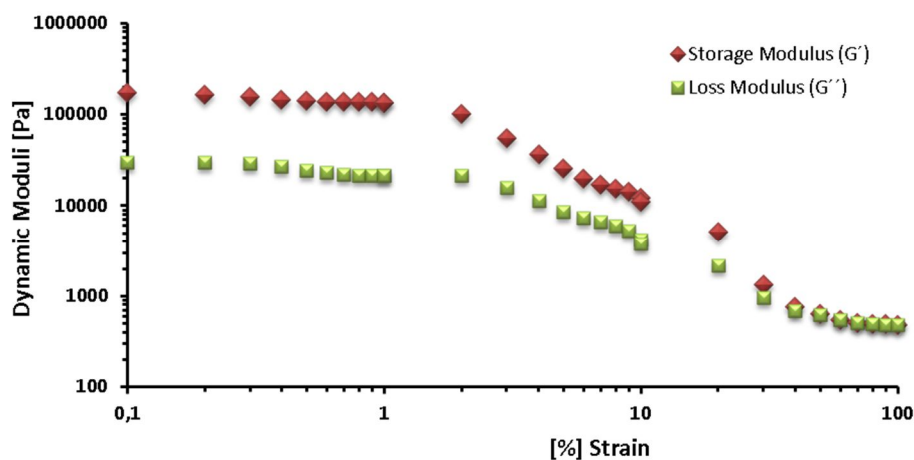


Abb. 4.126 Dynamische Rheologie des 135 mM Gels des Metallopolymers in DMSO. Strain sweep bei einer konstanten Frequenz von 5 Hz.

Anhand dieser Messung konnte gezeigt werden, dass das Gel bis zu einer Belastung von ca. 2 % in dem Gelzustand vorliegt. Dieses ist für die folgende Messung wichtig zu wissen. Hier sollte anhand des Strain-Sweep-Experiments untersucht werden, wie sich das Gel verhält, wenn es bei steigenden Frequenzen gemessen wird. Dazu wurde das Gel jeweils bei einer konstanten Frequenz (10 Hz, 20 Hz, 40 Hz, 80 Hz und 100 Hz) in einem Belastungsrahmen von 0,1 % - 1 % vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.127 zusammengestellt.

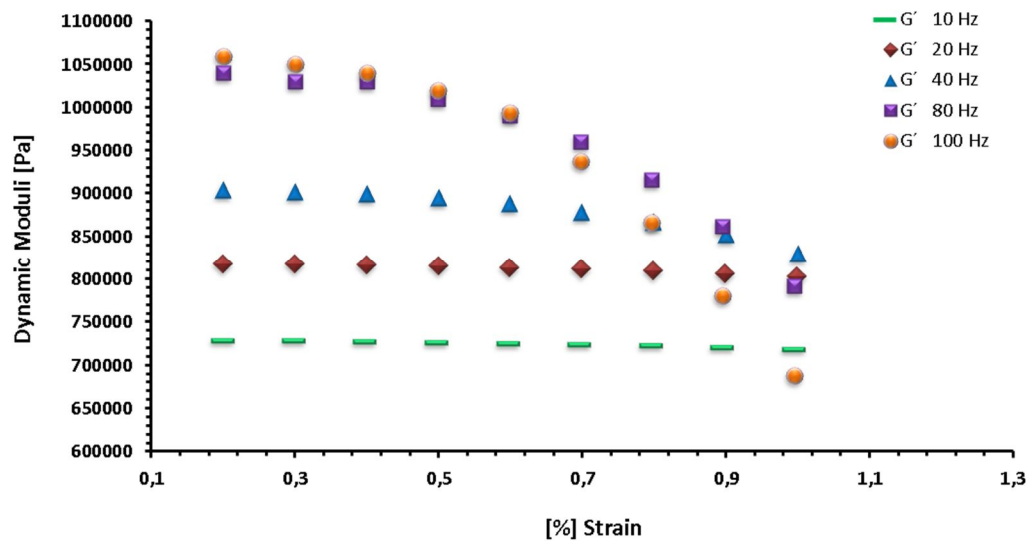


Abb. 4.127 Dynamische Rheologie des 135 mM Gels des Metallopolymer in DMSO. Strain sweep bei verschiedenen konstanten Frequenzen.

Es konnte beobachtet werden, dass mit steigender Frequenz auch die Stärke des Gels ansteigt. Bei einer Frequenz von 10 Hz weist das Gel einen Wert von G' bei 7.29×10^5 Pa auf. Erhöht man die Frequenz auf 20 Hz, so steigt G' auf 8.18×10^5 Pa an. Durch eine Verdopplung der Frequenz auf 40 Hz kann ein Anstieg auf 9.06×10^5 Pa beobachtet werden. Auch steigt G' weiter bis zu einem Wert von 1.06×10^6 Pa bei einer Frequenz von 100 Hz an. Noch höhere Frequenzbereiche konnten mit dem Gerät leider nicht gemessen werden. Durch die Erhöhung der Frequenzen wird auch die angewandte Kraft erhöht und das System wird stärker „beansprucht“. Es erfolgt eine starke Strukturveränderung des Fluids, welches immer weiter verdichtet wird (vgl. hierzu auch Abb. 4.109, S. 161). So entstehen mit steigender Frequenz immer größere Aggregate die immer schlechter aneinander vorbei gleiten können, was zu einem höheren Fließwiderstand führt. So kommt es zu einer höheren Viskosität und auch zu einem höheren G' . Es konnte also gezeigt werden, dass mit zunehmender Frequenz das Gel stärker wird. Somit liegt hier eindeutig ein scherverdickendes Verhalten des Gels vor. Sehr interessant war auch zu sehen, was mit dem Gel nach all den Messungen passiert war. Zur Erinnerung: Eigentlich ist das Gel eher honigartig und wirkt eher „feucht“ (vgl. Abb. 4.124 a). Nach den Messungen lag das Gel als stabiles Plättchen vor, welches sich auch mit einer Pinzette anfassen und bewegen ließ ohne kaputt zu gehen (s. Abb. 4.128). Dieses Verhalten konnte auch nach einigen Stunden noch beobachtet werden. So behielt das Gel seine neu erhaltene Form und Stabilität. Wie lange dieser Zustand anhält und ob dieses ein dauerhafter Zustand ist kann nicht gesagt werden, da das Gel nur für ca. 5 Stunden in dem Zustand behalten wurde, weil das Material für weitere Versuche und Messungen benötigt wurde.

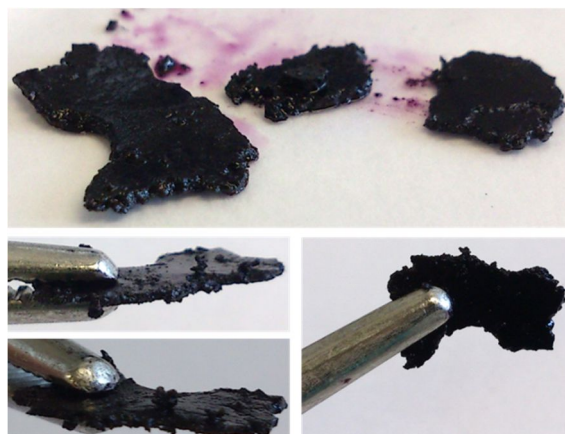


Abb. 4.128 Das Gel nach den Rheologie-Messungen.

Das hier dargestellte Gel ist deutlich stärker ($G'_{126} \approx 2 \times 10^6$ Pa, $G'_{120} \approx 800$ Pa) und stabiler als das Gel welches aus der Vergleichsverbindung **120** dargestellt wurde. Es ist jedoch interessant, dass beide Gele ein scherverdickendes Verhalten zeigen, obwohl die Systeme über ein unterschiedliches Verhältnis der Bindungsmotive verfügen. Im Gegensatz dazu zeigt das Gel welches aus dem System **85** gebildet wurde ein scherverdünnendes Verhalten und ist zwar deutlich stabiler als das Gel **120** ($G'_{85} \approx 1.5 \times 10^4$ Pa, $G'_{120} \approx 800$ Pa), jedoch weniger stabil als das Gel **126** ($G'_{120} \approx 1.5 \times 10^4$ Pa, $G'_{126} \approx 2 \times 10^6$ Pa).

Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch ein fluoreszierendes Gel herzustellen, welches die gleiche Stabilität aufweisen würde wie das eben beschriebene Gel. Da die Verbindung **66** alleine schon eine sehr starke türkisfarbene Fluoreszenz aufweist (s. Abb. 4.129), sollte ein Metall gewählt werden, welches das System nicht in seiner Farbigkeit und seiner Fluoreszenz verändert, wie es das Eisen tut. Die Verwendung von weiteren Metallen und deren Verhalten wird im nächsten Abschnitt genauer untersucht.



Abb. 4.129 Die Fluoreszenz der Verbindung **66**.

4.4.2.3 Verwendung eines weiteren Metalls

Wie im vorherigen Abschnitt ausführlich diskutiert wurde, ist es möglich, dass das Metallopolymer **126** ein stabiles Metallogel ausbildet. Da aber aufgrund der Terpyridin-Eisen-Komplexierung die Farbe und die Eigenfluoreszenz des Moleküls stark beeinflusst werden, es findet ein Farbwechsel

zu dunkel violett statt und es kann keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden, wäre es auch interessant zu wissen, ob es möglich ist ein fluoreszierendes Gel herzustellen. Wie in Abb. 4.146 gezeigt wurde, besitzt das Molekül **66** von sich aus schon eine türkisfarbene Fluoreszenz. In diesem Abschnitt soll nun geklärt werden, ob und mit welchem Metall es möglich ist diese Fluoreszenz zu behalten und ein fluoreszierendes Gel herzustellen.

Um verschiedene Metalle zu testen wurde nicht direkt das Molekül **66** verwendet. Für die ersten Tests wurde die Terpyridinsäure **115** herangezogen. Die Terpyridinsäure ist ein leicht gelber Feststoff, welcher in Lösung eine blaue Fluoreszenz aufweist (s. Abb. 4.130).



Abb. 4.130 Die Terpyridinsäure **115** als Feststoff, gelöst in Methanol und dessen Fluoreszenz.

Als erstes Metall wurde das Kupfer gewählt. Um hiermit ein Metallodimer darzustellen, wurde als erstes die Terpyridinsäure in Methanol gelöst. Es konnte eine leicht gelbe Lösung erhalten werden. Zu dieser wurden 0.5 Äquivalente Kupfer(II)chlorid gegeben und die Lösung färbte sich augenblicklich dunkelgrün (s. Abb. 4.131).



Abb. 4.131 Das Kupferdimer als Feststoff, gelöst in Methanol und dessen Fluoreszenz.

Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Kuper-Dimer konnte so als grüner Feststoff mit einer quantitativen Ausbeute erhalten werden. Ein Teil des Feststoffes wurde in Methanol gelöst und die grüne Lösung wurde auf ihre Fluoreszenz hin untersucht (s. Abb. 4.131). Es konnte jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Die grüne Farbe ist zu stark, als dass das Molekül noch sichtbar fluoreszieren könnte. Daher wurde der Ansatz mit dem Kupfer als Metall verworfen.

Als zweites wurde Zink in Form von Zinkchlorid getestet. Hierzu wurden die Terpyridinsäure **115** und 0.5 Äquivalente Zinkchlorid in Methanol gelöst. Die erhaltene leicht gelbe Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Es konnte ein leicht gelber Feststoff erhalten werden (s. Abb. 4.132). Ein wenig des Feststoffes wurde in DMSO gelöst und

auf seine Fluoreszenz hin untersucht. Wie in Abb. 4.132 zu erkennen ist konnte eine blau fluoreszierende Lösung erhalten werden.



Abb. 4.132 Das Zinkpolymer als Feststoff, gelöst in DMSO und dessen Fluoreszenz.

Da die Zugabe des Zinkchlorids scheinbar weder die Farbigkeit noch die Fluoreszenz des Systems verändert, sollte dieses auch auf das System **66** angewendet werden. Hierzu wurde das Zwitterion **66** in trockenem DMSO gelöst und eine frisch angesetzte Zink(II)chlorid-Lösung (1.3 Äquivalente) in trockenem DMSO wurde zugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das DMSO unter vermindertem Druck entfernt. Das Metallopolymer **127** (im Folgenden als „Zinkpolymer“ bezeichnet) konnte so mit einer quantitativen Ausbeute als braun schimmernder Feststoff erhalten werden (s. Abb. 4.133).

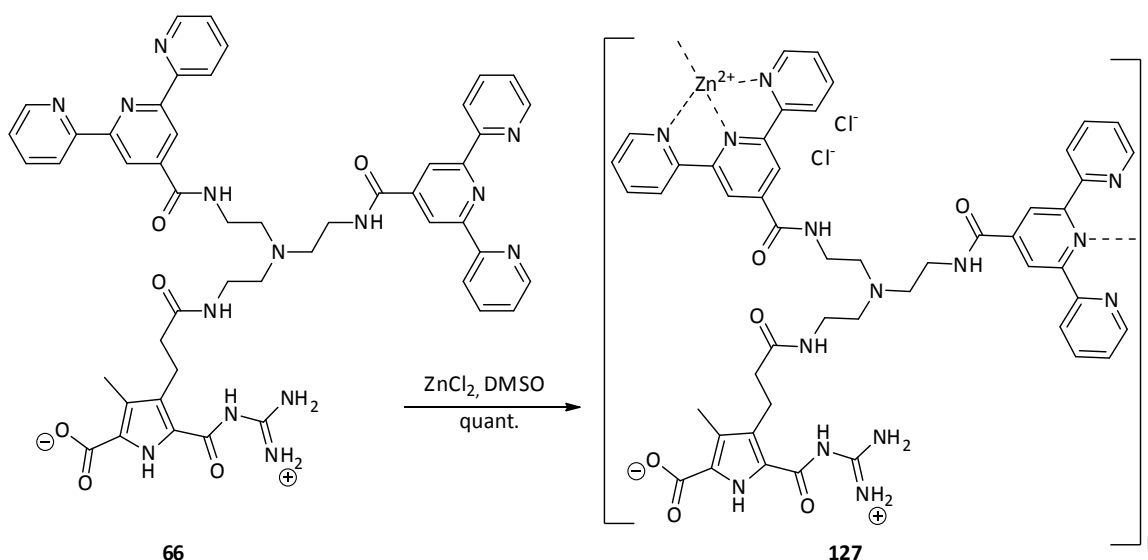


Abb. 4.133 Die Darstellung des Polymers **127**.

Zuerst wurde ein Teil des Feststoffes in DMSO gelöst und auf seine Fluoreszenz hin untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass diese sich durch die Zugabe des Metalls nicht geändert hat. Es konnte immer noch eine türkis fluoreszierende Lösung erhalten werden (s. Abb. 4.134).

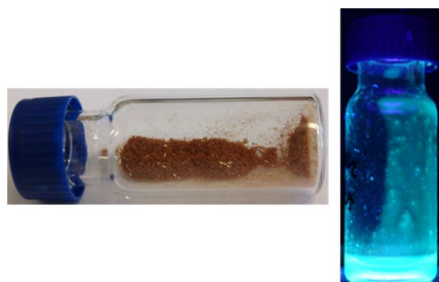


Abb. 4.134 Das Zinkpolymer **127** als Feststoff und dessen Fluoreszenz, gelöst in DMSO.

Normalerweise sollte sich durch die Änderung des Metalls das mikroskopische Verhalten nicht ändern. So sollte das Zinkpolymer **127** auch über eine verzweigte 3D-Polymerstruktur verfügen, genauso wie das beschriebene Eisenpolymer **126**. Um dieses zu überprüfen sollten AFM-Messungen des Zinkpolymers in DMSO durchgeführt werden. Hierzu wurden zunächst Konzentrationen von 0.1-1 mM getestet. Jedoch konnten auch hier, wie schon bei dem Eisenpolymer (vgl. S. 167) keine Aggregate beobachtet werden. Es konnte nur die Mica-Oberfläche detektiert werden. Aus diesem Grund wurde die Konzentration auf 10 mM erhöht und die Probe erneut vermessen. Auf der vermessenen Mica-Oberfläche konnten jedoch auch dieses Mal keine Strukturen beobachtet werden. Dieses könnte daran liegen, dass sich auf der Mica-Oberfläche an sich schon große verzweigte Polymere ausbildeten, die mit dem Mikroskop bei einer 2000-fachen Vergrößerung beobachtet werden konnten (s. Abb. 4.135).



Abb. 4.135 Das Zinkpolymer **127** als verzweigtes 3D-Polymer auf einer Mica-Oberfläche bei einer 2000-fachen Vergrößerung.

Da diese Strukturen jedoch viel zu hoch und groß waren, war es nicht möglich diese mit dem AFM zu messen. Allerdings konnten die mikroskopischen Aufnahmen auch bestätigen, dass hier verzweigte 3D-Polymere vorlagen. Es sollte nun versucht werden ein Metallogel herzustellen. Um aus der Verbindung **127** ein Gel herzustellen, wurde das Zwitterion **66** als Feststoff eingewogen und trockenes DMSO wurde zugegeben, so dass eine Konzentration von $c \approx 150$ mM entstand.

Anschließend wurde eine frisch angesetzte Zink(II)chlorid-Lösung (1.1 Äq.) in trockenem DMSO zu der braunen Lösung gegeben, so dass sich die gewünschte Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ausbildet. Hierbei entstand jedoch direkt ein feiner Niederschlag, welcher mit der Zeit immer mehr wurde. Es war nicht möglich diesen mittels Wärme oder Ultraschall wieder in Lösung zu bekommen. Scheinbar ist das Zinkpolymer in so hohen Konzentrationen nicht löslich. Bei niedrigen Konzentrationen bis ca. 40 mM war es zwar möglich das Zinkpolymer in Lösung zu bekommen, jedoch bildet sich bei dieser Konzentration bei diesem System kein Metallogel aus. Somit war es generell nicht möglich aus dem Zinkpolymer ein Metallogel herzustellen. Vielleicht kann diese Idee mit einem anderen Metall zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal aufgenommen und weiter verfolgt werden.

4.4.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Molekül **126** bei hohen Konzentrationen ein vernetztes 3D-Metallopolymer ausbilden kann. Der genaue Aggregationszustand des Systems kann reversibel durch verschiedene externe Stimuli exakt eingestellt werden, so dass entweder Monomere, Dimere, cyclische Container, lineare Polymere oder 3D-netzwerkartige Polymere, vorliegen. Zudem bildet das verzweigte Eisenpolymer bei Konzentrationen über 130 mM ein stabiles Metallogel aus. Dieses zeigt ein scherverdickendes Verhalten und kann durch verschiedene externe Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder der Zugabe eines Metallchelators, reversibel geschaltet werden.

4.4.3 Vergleich der Systeme 66 und 67

In diesem Abschnitt sollen die Systeme **66** und **67** mit einander verglichen werden. Es wird diskutiert wie sich diese Systeme in ihrem Aggregationsverhalten voneinander unterscheiden und welche Gemeinsamkeiten zwischen den Systemen bestehen.

Der erste Unterschied zwischen diesen beiden Systemen liegt in der Molekülstruktur. So besitzt das Molekül **67** zwei zwitterionische Einheiten und ein Terpyridinsystem, wohingegen das Molekül **66** über zwei Terpyridine und nur eine zwitterionische Einheit verfügt. Nachdem die beiden Moleküle in ihrem zwitterionischen Zustand erhalten wurden, konnten zwei völlig unterschiedliche Feststoffe erhalten werden. Das Zwitterion **66** weist einen pulverartigen Feststoff auf (s. Abb. 4.136 a), wohingegen das Zwitterion **67** einen folienartigen Feststoff darstellt (s. Abb. 4.136 b).

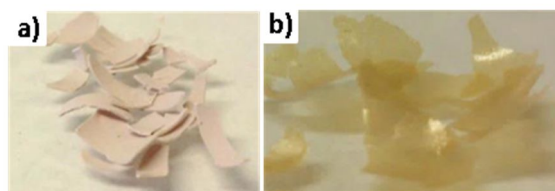


Abb. 4.136 a) Der Feststoff des Zwitterions **66**, b) der Feststoff des Zwitterions **67**,

Zudem konnten diese Unterschiede auch in der Stabilität der Feststoffe beobachtet werden. So wurde mit dem Zwitterion **67** eine Beschichtung erhalten, die sehr stabil ist. Es war nicht möglich, diese mit einem Spatel von einem Glasplättchen herunter zu bekommen. Zudem nahm der Feststoff durch das Kratzen mit dem Spatel kaum Schaden (s. Abb. 4.137 unten). Im Gegensatz dazu war es bei dem Zwitterion **66** ganz leicht den Feststoff von der Glasoberfläche mit einem Spatel herunter zu lösen (s. Abb. 4.137 oben).

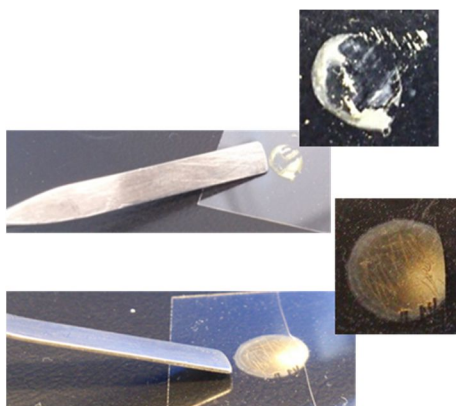


Abb. 4.137 Vergleich der Stabilität der Feststoffe der Zwitterionen **66** und **67**. oben: Der Feststoff des Zwitterions **66** unten: Der Feststoff des Zwitterions **67**.

Diese Beobachtung lässt sich mit dem Aggregationsverhalten der beiden Moleküle erklären. Wie schon erwähnt, verfügt das Molekül **66** nur über eine zwitterionische Bindungsstelle. In Abwesenheit eines Metallions lassen sich dementsprechend nur kleine Dimere über dieses Bindungsmotiv ausbilden. Im Gegensatz dazu verfügt das Molekül **67** über zwei zwitterionische Einheiten, was dazu führt, dass dieses Molekül auch in Abwesenheit von Metallionen dazu in der Lage ist lange lineare Polymere auszubilden. Schematisch sind diese beiden Formen in Abb. 4.138 dargestellt. Das Aggregationsverhalten des linearen Polymers konnte auch mittels AFM-Messungen bestätigt werden (vgl. hierzu Abb. 4.92 c, Abb. 4.93 und Abb. 4.94).

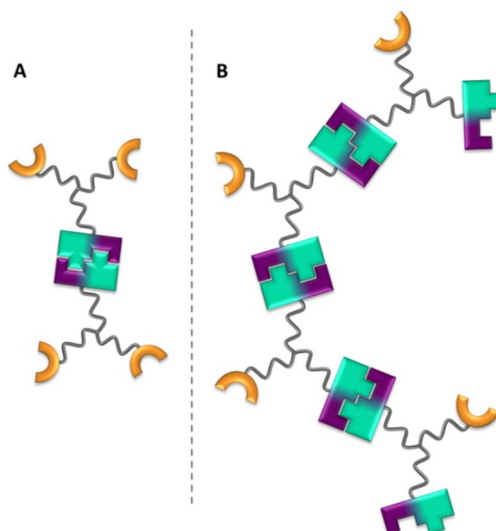


Abb. 4.138 Schematische Darstellung des Dimers welches durch das Zwitterion **66** gebildet wird und des linearen Polymers welches durch das Zwitterion **67** gebildet wird.

Um nun ein Metallopolymer zu erhalten wurde beiden Systemen Eisen(II)chlorid zugesetzt. Interessant ist hierbei, dass sich auch nach der Zugabe des Metalls signifikante Unterschiede im makroskopischen Verhalten der Feststoffe beobachten ließen. So konnte das Metallopolymer **126**, welches aus dem Zwitterion **66** gebildet wurde, als dunkel violett schimmerndes Pulver erhalten werden (s. Abb. 4.139).



Abb. 4.139 links: Der Feststoff des Metallopolymers **120**, rechts: der Feststoff des Metallopolymers **126**.

Der Feststoff des Metallopolymers **120**, welches aus dem Zwitterion **67** gebildet wurde, konnte dagegen als ein lilafarbener Film erhalten werden (s. Abb. 4.139). Somit lässt sich festhalten, dass das Austauschen einer Bindungsstelle einen signifikanten Unterschied in dem makroskopischen Verhalten der Substanzen ausübt. Allerdings lässt sich dieses Verhalten auch zunutze machen, je nachdem was für ein Verhalten erwünscht ist. Benötigt man eher eine pulverartige Substanz, so kann das Metallopolymer **126** herangezogen werden. Wird jedoch eine Beschichtung benötigt, so kann man auf das Metallopolymer **120** zurückgreifen.

Schaut man sich nun das mikroskopische Verhalten dieser beiden Metallopolymere anhand von AFM-Aufnahmen an, so erkennt man, dass beide Systeme verzweigte 3D-Polymerstrukturen ausbilden können (s. Abb. 4.140).

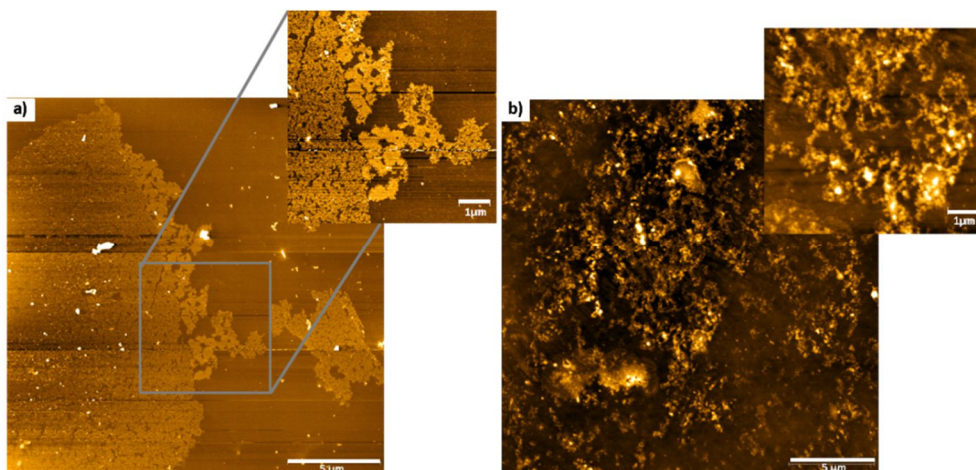


Abb. 4.140 a) AFM-Aufnahmen des Metallopolymers **126** bei einer Konzentration von $c = 10 \text{ mM}$ in DMSO, gemessen auf Mica. b) AFM-Aufnahmen des Metallopolymers **120** bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in DMSO, gemessen auf Silizium.

Die Metallopolymere weisen beide eine sehr vernetzte und reguläre Struktur auf. Auch lassen sich kaum Unterschiede bei den Aggregaten der beiden Systeme finden. So bilden beide Systeme Polymere, die größer sind als $10 \text{ }\mu\text{m}$ und die Höhe der Aggregate liegt bei beiden Systemen bei ca. 2-3 nm. Einzig die Breite der Aggregate ist unterschiedlich. Zwar ist die Breite der AFM-Messungen keine verlässliche Größenordnung (vgl. S. 77-78), allerdings kann sie für den direkten Vergleich der Systeme trotzdem herangezogen werden, da der auftretende Fehler in beiden Fällen der gleiche ist. So konnte bei dem Metallopolymer **126** eine Breite der Aggregate von 70-100 nm erhalten werden, wobei die Aggregate des Metallopolymers **120** deutlich breiter sind, 100-180 nm.

Es lässt sich somit festhalten, dass trotz der signifikanten Unterschiede des makroskopischen Verhaltens, kaum Unterschiede dieser beiden Systeme im mikroskopischen Verhalten festzustellen sind.

Bei der Überprüfung der Schaltbarkeit der Systeme konnte festgestellt werden, dass beide Systeme durch verschiedenste Einflüsse, wie die Änderung des pH-Wertes, die Konzentration oder die Zugabe eines Metallchelators, reversibel geschaltet werden können. Hierbei entstehen aus dem Metallopolymer **126** durch die Zugabe von Säure oder Base lange lineare Polymere, wohingegen bei dem Metallopolymer **120** nur kleine Dimere entstehen. Auch bei der Zugabe des Metallchelators HEEDTA können Unterschiede beobachtet werden. So entstehen in diesem Fall bei dem Metallopolymer **126** Dimere und bei dem Metallopolymer **120** lange lineare Polymere (vgl. hierzu die jeweiligen Kapitel).

Wie in den AFM-Aufnahmen zu sehen ist, unterscheiden sich die gebildeten Strukturen etwas. Daher ist es interessant, die Viskositäten der gebildeten Metallopolymere mit einander zu vergleichen. Schaut man sich die Viskosität des Metallopolymers **126** an, so erkennt man über den gesamten Konzentrationsbereich einen nahezu linearen Anstieg bis bei einer Konzentration von $c = 70 \text{ mM}$ eine relative Viskosität von ≈ 3.5 erreicht ist (s. Abb. 4.141). Im Gegensatz dazu zeigt

die Kurve der Viskosität des Metallopolymers **120** zwar auch einen recht linearen Anstieg allerdings nur bis zu einer Konzentration von $c = 60$ mM, danach steigt die Kurve steiler bis zu einer relativen Viskosität von ≈ 2.5 bei einer Konzentration von $c = 70$ mM an (s. Abb. 4.141). Es ist zu erkennen, dass das Metallopolymer **126** über den gesamten Konzentrationsbereich über eine höhere Viskosität verfügt als das Metallopolymer **120**. Dieses weist darauf hin, dass bei dem Metallopolymer **126** größere und vernetztere Aggregate vorliegen, wodurch der Fließwiderstand erhöht wird und somit eine höhere Viskosität erzielt wird.

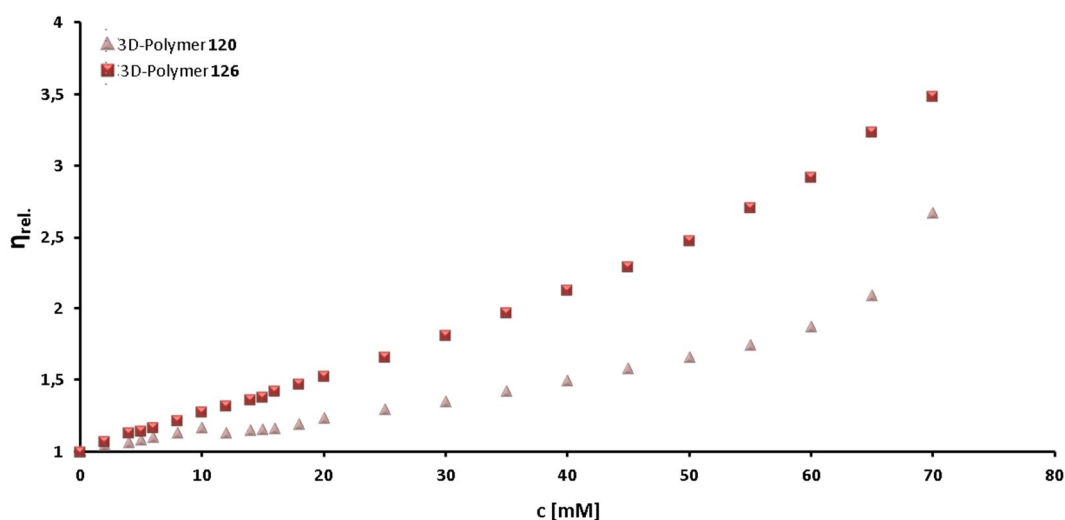


Abb. 4.141 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von den verzweigten Metallopolymeren **120** und **126** in DMSO.

Wird dem verzweigten Metallopolymer **126** Säure zugesetzt, ergibt sich daraus ein positiv geladenes lineares Metallopolymer. Dieses soll mit dem linearen zwitterionischen Polymer **67** im Hinblick auf deren Viskositäten verglichen werden (s. Abb. 4.142). Interessant ist hierbei, dass das lineare zwitterionische Polymer **67** zunächst eine etwas höhere Viskosität aufweist als das lineare Metallopolymer, bis sich die Viskositäten bei einer Konzentration von $c = 15$ mM bei 1.19 angleichen. Danach steigt die Viskosität des linearen zwitterionischen Polymers nur noch langsam an, bis zu einem Wert von 1.77 bei einer Konzentration von $c = 70$ mM. Bei dem linearen Metallopolymer lässt sich allerdings ein steilerer Anstieg der Viskosität beobachten. So ist bei einer Konzentration von $c = 70$ mM eine relative Viskosität von 2.67 zu finden. Somit scheinen bei dem linearen Metallopolymer größere Aggregate in Lösung vorzuliegen als bei dem linearen zwitterionischen Polymer. Dieses könnte daran liegen, dass sich das zwitterionische Polymer stärker zu Knäulen anordnet und somit kleinere Aggregate ausbildet und daher eine geringere Viskosität aufweist.

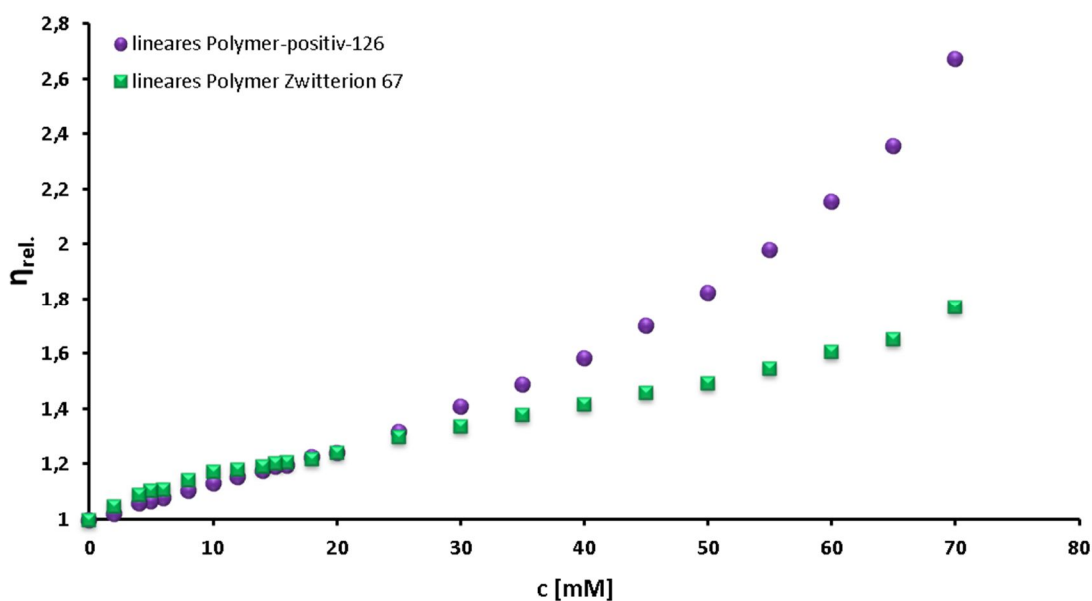


Abb. 4.142 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von dem linearen Metallopolymer **126** und dem linearen zwitterionischen Polymer **67** in DMSO.

Vergleicht man nun die Viskositätsmessungen und die AFM-Aufnahmen dieser beiden Systeme miteinander, so kann man feststellen, dass das System mit den zwei Terpyridineinheiten eine deutlich verzweigtere Struktur aufweist und zudem eine deutlich höhere Viskosität besitzt. Somit sind scheinbar die Terpyridineinheiten ausschlaggebender für eine sehr stark vernetzte Struktur, als die zwitterionischen Einheiten. Dieses lässt sich damit erklären, dass die Dimere die durch zwei zwitterionische Einheiten gebildet werden planar sind und die Dimere die durch die 2:1-Terpyridin-Eisen-Komplexierung gebildet werden sind dreidimensional. Dieses liegt daran, dass die Terpyridineinheiten nach der Eisenkomplexierung senkrecht zueinander ausgerichtet sind (vgl. hierzu **Kapitel 2.1.2**). Das System **67** weist zwei planare zwitterionische Bindungsstellen auf und eine Terpyridineinheit die nach der Eisenzugabe dreidimensionale Komplexe ausbildet. Somit erfolgt hier eher eine planare Vernetzung und es kommt nur eine leichte Dreidimensionalität in das System. Bei dem System **66** sind hingegen zwei Terpyridineinheiten und nur eine zwitterionische Bindungsstelle vorhanden. Daher bekommt das System direkt eine größere Dreidimensionalität und kann sich viel besser in alle Ebenen strukturieren und erlangt somit eine größere Verzweigung als das System **67**. Auch lassen sich durch diese Dreidimensionalität noch besser zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen der NH-Atome des TAEA-Linkers und der Amid-NH's sowohl innerhalb der Struktur, wie auch zu anderen Aggregaten ausbilden, was die Struktur zusätzlich stabilisieren kann und somit zu stabileren und verzweigteren Aggregaten führen kann.

Die Viskositätsmessungen mussten bei einer Konzentration von $c = 70 \text{ mM}$ abgebrochen werden, da bei beiden Proben die Lösungen zu viskos waren, um noch mit dem Kugelfallviskosimeter vermessen zu werden. Beide Systeme bilden bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ein Metallogel aus. Diese Gele wurden beide auf ihre Schaltbarkeit hin überprüft und es konnten keine Unterschiede beobachtet werden. Beide Gele lassen sich sowohl durch Wärme, als auch

durch die Änderung des pH-Wertes und die Zugabe eines Metallchelators und der anschließenden Zugabe von Eisen(II)chlorids, reversibel schalten. Dennoch bestehen große Unterschiede zwischen diesen beiden Gelen. So ist das Gel, welches aus dem Zwitterion **67** resultiert, braun, während das Gel, welches aus dem Zwitterion **66** resultiert, dunkel violett ist. Allerdings hat die unterschiedliche Farbe keinen Einfluss auf das Aggregationsverhalten. Auch ist die Konsistenz der beiden Gele unterschiedlich. Das braune Gel ist eher „feucht“ und lässt sich nur schwer mit dem Spatel aufnehmen. Das violette Gel wirkt dagegen etwas fester. Zwar ist es auch recht schwierig mit einem Spatel zu bearbeiten, allerdings ist seine Konsistenz fester.

Von diesen beiden Gelen wurden Rheologie-Messungen durchgeführt. Es wurde ein Frequenz-Sweep-Experiment bei einem festgelegten Stress von 0.1 % durchgeführt. Hierbei ist zu erkennen, dass sowohl bei dem braunen Gel, wie auch bei dem violetten Gel G' deutlich über G'' liegt. Dieses ist ein typisches Verhalten von Gelen. Wie weiterhin in Abb. 4.143 deutlich zu erkennen ist, ist das violette Gel um ungefähr das 10000-fache stärker als das braune Gel. Auch das Verhältnis von G'/G'' zeigt an, dass das violette Gel ($G'/G'' = 6-7$) deutlich stabiler ist als das braune Gel ($G'/G'' = 4$).

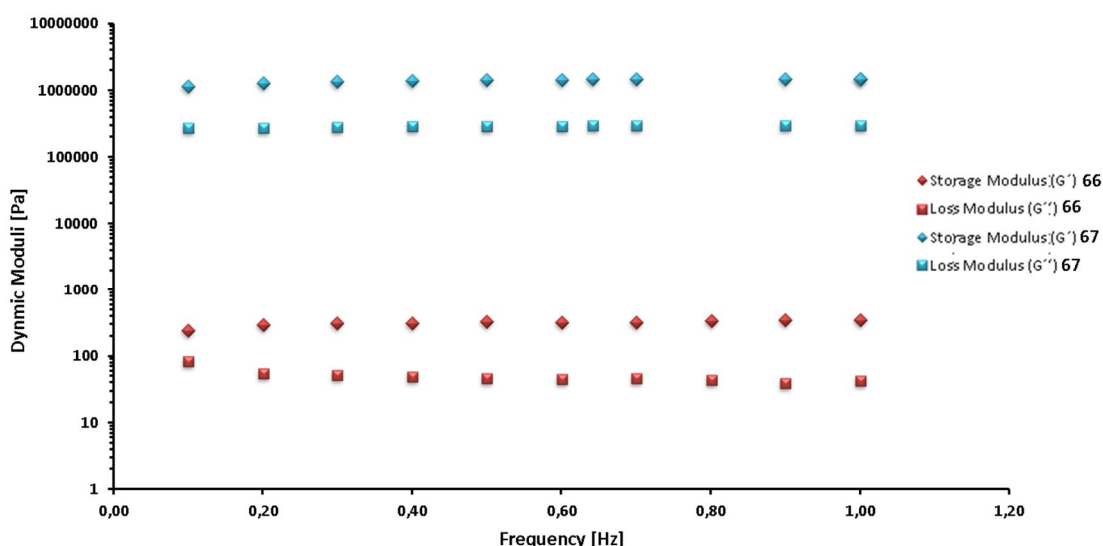


Abb. 4.143 Dynamische Rheologie der $c = 135 \text{ mM}$ Gele.

Somit ist festzuhalten, dass das violette Gel definitiv besser ist als das braune Gel. Scheinbar ist für ein stabiles Gel die Anwesenheit von mehreren Terpyridineinheiten entscheidender als die Anwesenheit von zwitterionischen Einheiten. Dieses liegt vermutlich, wie schon erwähnt, an der Dreidimensionalität die durch die Terpyridin-Eisen-Komplexierung hervorgerufen wird. Somit entsteht eine stark verzweigte und stabilisierte Struktur (vgl. hierzu auch S.188). Interessant wäre in diesem Zusammenhang eine komplette Reihe zu untersuchen und zu sehen wie sich die Gelbindung und das Verhalten der Gele verändert wenn sich das Verhältnis der Bindungsmotive von 3/0 (Zwitterionen/Terpyridin) zu 0/3 ändert. SCHMUCK *et al.* konnten schon ein Tripel-Zwitterion darstellen, welches als Linker das TAEA aufweist.^[170] Allerdings wurde nicht überprüft

ob dieses System dazu in der Lage ist ein Gel auszubilden und wie stabil dieses wäre. Auch wäre es mit einer einfachen Synthese möglich ein Tripel-Terpyridin zu erhalten.

Beide Gele sollten weiterhin darauf untersucht werden, ob sie ein scherverdickendes oder scherverdünnendes Verhalten zeigen. Beide Gele wurden in jeweils eine Spritze gefüllt und das braune Gel wurde durch eine Kanüle injiziert und das violette Gel wurde einfach durch die Spritze gepresst, da es zu viskos war, um durch eine Kanüle injiziert zu werden (s. Abb. 4.144).

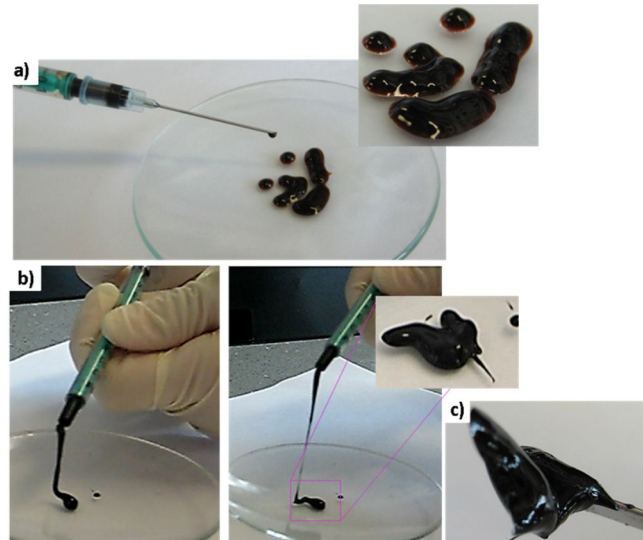


Abb. 4.144 a) + b) Die Gele während der Injektion durch eine Kanüle bzw. Spritze. c) Das violette Gel nach der Injektion durch eine Spritze. Es weist nun die Konsistenz eines Harzes auf.

Es konnte beobachtet werden, dass das braune Gel die Spritze eher tröpfchenweise und dass das violette Gel die Spritze in einem langen, viskosen Faden verließ, welcher mit der Zeit abbriss. Beide Gele wiesen nach diesem Test eine deutlich stärkere Morphologie auf. Das violette Gel konnte nun auch mit einem Spatel bewegt werden ohne beschädigt zu werden und hatte nun die Konsistenz eines Harzes (s. Abb. 4.144). Es konnte somit festgestellt werden, dass beide Gele ein scherverdickendes Verhalten aufweisen.

Allgemein kann festgehalten werden, dass sich die Metallopolymere der Systeme in ihrem Verhalten trotz der strukturellen Unterschiede stark ähneln. So weisen beide Metallopolymere fast die gleichen Aggregate im AFM auf. Beide Polymere lassen sich durch verschiedene externe Stimuli reversibel schalten und bilden bei Konzentrationen über $c = 130 \text{ mM}$ ein Metallogel aus, welches ein scherverdickendes Verhalten zeigt. Dennoch weisen die Metallopolymere Unterschiede in ihrem makroskopischen Verhalten auf, genauso wie in der Viskosität. Einen signifikanten Unterschied weisen dann die erhaltenen Metallogele in ihrer Stabilität auf. Bei dieser Art von Systemen ist es somit scheinbar nötig ein System mit mehr Terpyridineinheiten als zwitterionischen Einheiten darzustellen um ein stark vernetztes Metallopolymer auszubilden das zusätzlich ein stabiles Gel ausbilden kann.

4.5 VERGLEICH DER STARREN SYSTEME 68, 69 UND 70 MIT DEN FLEXIBLEN SYSTEMEN 66 UND 67

In diesem Kapitel sollen alle Zielverbindungen miteinander verglichen werden. Sie sollen interpretierend gegenübergestellt und die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der Systeme herausgearbeitet werden. In Abb. 145 sind noch einmal alle fünf Zielverbindungen abgebildet.

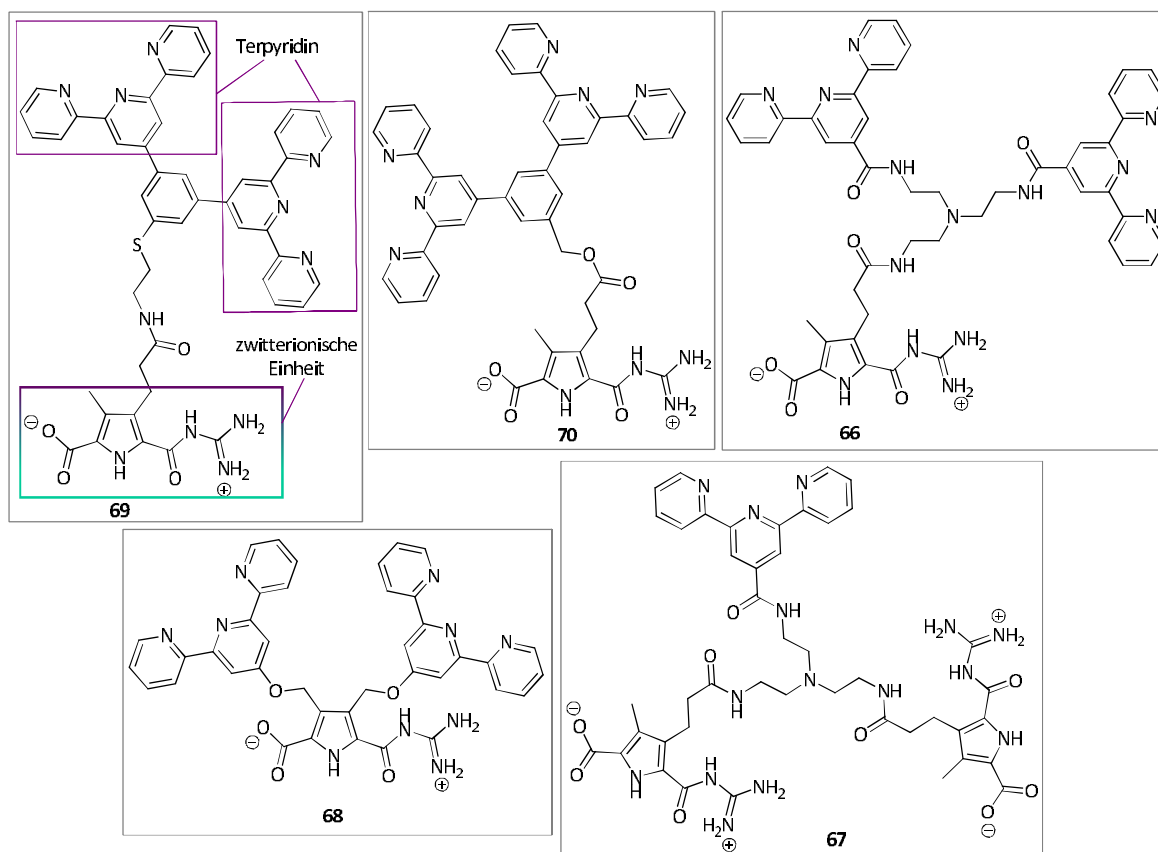


Abb. 4.145 Schematische Darstellung der Systeme 66-70.

Wie aus Abb. 4.145 zu erkennen ist, besitzen vier der fünf Moleküle (**66**, **68-70**) den gleichen Aufbau. So verfügen diese Systeme jeweils über zwei Terpyridinsysteme und eine zwitterionische Einheit. Das Molekül **67** hingegen weist zwei zwitterionische Bindungsstellen und nur eine Terpyridineinheit auf. Zunächst soll in diesem Kapitel ein Vergleich der Moleküle **66**, **68**, **69** und **70** dargestellt werden. Anschließend wird das System **67** diskutiert und abschließend sollen die erhaltenen Metallogele miteinander verglichen werden.

Prinzipiell verhalten sich die Moleküle **66**, **68**, **69** und **70** gleich, da sie alle über einen Y-förmigen Aufbau der Struktur verfügen und jeweils zwei Terpyridinsysteme und eine zwitterionische Einheit in der Molekülstruktur aufweisen. Allerdings lassen sich auch grundlegende Unterschiede zwischen den Systemen erhalten. Fügt man den Zielverbindungen Eisen(II)chlorid zu, so entstehen

bei allen Molekülen verzweigte 3D-Metallopolymere. Allerdings lassen sich hier auch starke Unterschiede beobachten, wie der Abb. 4.146 zu entnehmen ist.

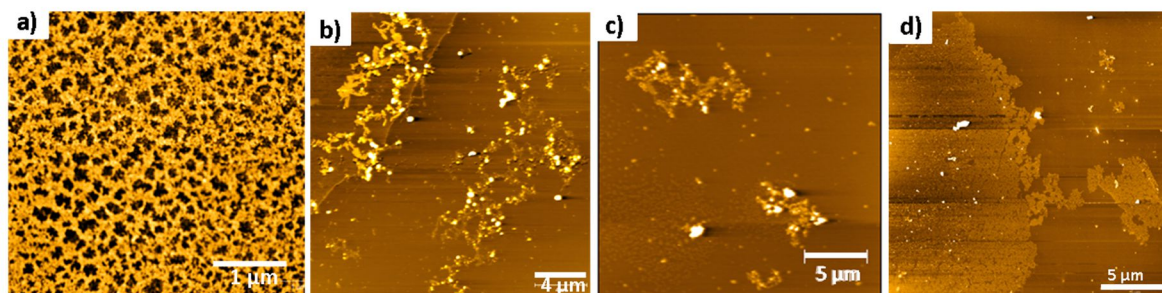


Abb. 4.146 AFM-Aufnahmen der vier Metallopolymere welche aus den Zwitterionen resultieren. a) **69** bei einer Konzentration von $c = 1$ mM in DMSO, gemessen auf Mica. b) **70** bei einer Konzentration von $c = 1$ mM in DMSO, gemessen auf Mica, c) **68** bei einer Konzentration von $c = 1$ mM in DMSO, gemessen auf Mica und d) **66** bei einer Konzentration von $c = 10$ mM in DMSO, gemessen auf Mica.

So zeigen die AFM-Aufnahmen der Metallopolymere **85** (gebildet aus **69**) und **126** (gebildet aus **66**) stark vernetzte Strukturen, die an die Struktur eines Schwammes erinnern. Bei **85** erstreckt sich die Struktur über die gesamte vermessene Oberfläche und ist somit mehrere Mikrometer groß. Wie groß das Aggregat genau ist kann jedoch nicht exakt festgestellt werden, da kein Anfang und kein Ende gefunden werden konnte. Auch bei **126** ist zu erkennen, dass sich die Struktur noch weiter außerhalb des gemessenen Ausschnittes vorliegt. Auch dieses Aggregat weist somit eine Größe von mehreren Mikrometern auf, wobei auch hier keine genauen Angaben zu der Größe gemacht werden können. Im Gegensatz dazu weisen die Moleküle **91** und **113** weniger homogene Polymerstrukturen auf. Die Strukturen sind kleiner und weniger vernetzt. So können bei **91** Aggregate mit einer Größe von ca. $10\ \mu\text{m}$ erhalten werden. Bei **113** lassen sich einzeln verzweigte Aggregate ausmachen, welche eine Länge von $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ aufweisen. Trotz dieser Unterschiede weisen alle Polymere eine Höhe von ca. $2\ \text{nm}$ ihrer Aggregate auf. Die vernetzteren Aggregate der Systeme **85** und **126** lassen sich damit erklären, dass diese Moleküle über Amid-Bindungen in der Molekülstruktur verfügen und dadurch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei oder mehr Molekülen ausbilden können. Somit können sich die erhaltenen verzweigten Strukturen weiter vernetzen, die Aggregate stabilisieren und somit noch vernetztere Aggregate ausbilden. Die weitere Vernetzung der Aggregate nimmt jedoch keinen Einfluss auf die Höhe der Aggregate.

Anhand der AFM-Aufnahmen lässt sich erkennen, dass sich die gebildeten Strukturen der Metallopolymere unterscheiden. Daher sollen die vier Systeme in Bezug auf ihre Viskosität bei verschiedenen Konzentrationen verglichen werden. Hierbei konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden. In Abb. 4.147 ist zu erkennen, dass das Metallopolymer **91**, welches aus dem Zwitterion **70** gebildet wird (im Folgenden als Ester-Polymer bezeichnet), die geringste Viskosität aufweist. Es weist bei einer Konzentration von $c = 90\ \text{mM}$ nur eine relative Viskosität von 1.71 auf. Im Gegensatz dazu besitzt das Metallopolymer **85**, welches aus dem Zwitterion **69** gebildet wird, (im Folgenden als Amid-Polymer bezeichnet) die höchste Viskosität. Es lässt sich bei einer Konzentration von $c = 60\ \text{mM}$ eine relative Viskosität von 7.53 beobachten. Das Ether-Polymer

113, welches aus dem Zwitterion **68** gebildet wurde, weist bis zu einer Konzentration von $c \approx 40$ mM nahezu die gleiche relative Viskosität auf wie das Ester-Polymer steigt dann jedoch steiler bis zu einem Wert von 4.02 bei $c = 70$ mM an. Das Metallopolymer der flexiblen Verbindung **67** weist über den kompletten Konzentrationsbereich die zweithöchste Viskosität auf. Es findet ein nahezu linearer Anstieg bis zu einer relativen Viskosität von 3.48 bei einer Konzentration von $c = 70$ mM statt.

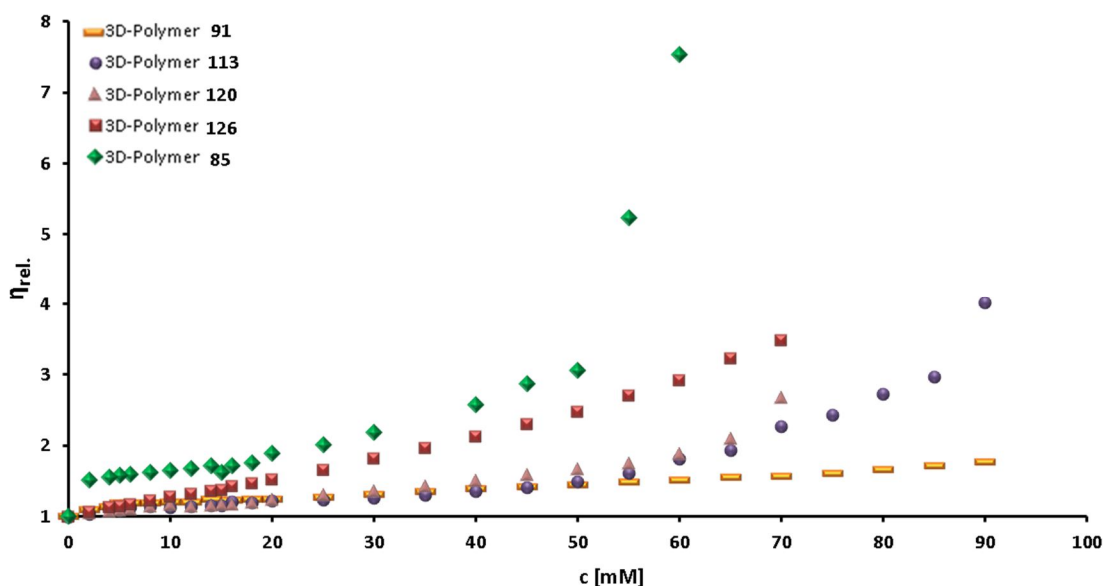


Abb. 4.147 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von den verzweigten Metallopolymeren in DMSO.

Diese Ergebnisse lassen sich damit erklären, dass das Amid-Polymer **85** und das Polymer **126** über Amid-Bindungen in ihrer Struktur verfügen. So lassen sich deutlich vernetztere Aggregate ausbilden als bei dem Ester- bzw. Ether-Polymer (vgl. hierzu auch Abb. 4.146). Aufgrund der größeren Aggregate erhöht sich der Fließwiderstand, was zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Hierbei gilt: Je größer die Aggregate sind, desto höher wird der Fließwiderstand und desto höher ist die erhaltene Viskosität. Die Ether- und Ester-Polymere sind weniger vernetzt und haben eine kleinere Struktur. So ist es prinzipiell möglich, dass sich diese Strukturen zu Knäulen anordnen wodurch kleinere Aggregate entstehen. Somit ist der Fließwiderstand nicht besonders hoch und die Viskosität bleibt bei beiden Polymeren gering.

Eine genauere Analyse der Viskositätsmessungen zeigt, dass sich auch im Aggregationsverhalten signifikante Unterschiede finden lassen. So lassen sich anhand eines doppelt logarithmischen Diagramms der spezifischen Viskosität gegen verschiedene Konzentrationen für die Systeme **85** und **91** zwei kritische Konzentrationen bestimmen, wobei die Systeme **113** und **126** nur jeweils eine kritische Konzentration aufweisen (vgl. Tabelle 4.6). Auch wenn die kritischen Konzentrationen bei jedem System bei unterschiedlichen Konzentrationen zu finden sind, so unterliegen doch alle Systeme einem Ring-Ketten-Mechanismus.

Tabelle 4.6 Zusammenfassung der kritischen Polymerisationskonzentrationen der System.

System	c _{1kritisch}	c _{2kritisch}
85	≈ 14 mM	≈ 50 mM
91	≈ 5 mM	≈ 23 mM
113	≈ 40 mM	----
126	≈ 25 mM	----

Wie aus der Tabelle 4.6 ersichtlich ist, weisen nur die Moleküle zwei kritische Konzentrationen auf, die über ein *Bisterpyridin* aufgebaut sind. Das System **113** ist über das Dibromid **101** mit zwei einzelnen Terpyridinbausteinen **92** verbunden und auch das System **126** ist über einzelne Terpyridinbausteine **115** an den Linker TAEA **114** gebunden. Zusätzlich wurde dann noch der Triester **59** an das TAEA **114** gekuppelt. Somit lässt sich vermuten, dass das unterschiedliche Aggregationsverhalten dieser Systeme auf die unterschiedlichen Molekülstrukturen zurückzuführen ist. Interessant wäre in diesem Zusammenhang, ob die einzelnen *Bisterpyridin*-bausteine **71** und **86** auch solch ein Aggregationsverhalten besitzen und zwei kritische Konzentrationen aufweisen, oder ob dieser Effekt erst auftritt sobald diese Bausteine mit dem Triester verbunden werden.

Es sollte geklärt werden, welche Aggregate in welchem Konzentrationsbereiche vorliegen. Daher wurden auch bei niedrigen Konzentrationen ($c = 0.1\text{-}0.2 \text{ mM}$) AFM-Aufnahmen der Systeme angefertigt. Hierbei konnten bei allen Systemen kleine runde Aggregate erhalten werden die je nach System eine Höhe von 1-3 nm aufwiesen (s. Tabelle 4.7). Mittels der Phasenbilder konnte erkannt werden, dass bei allen Systemen keine Vesikel vorliegen (vgl. hierzu die jeweiligen Kapitel).

Tabelle 4.7 Höhen der cyclischen Aggregate bestimmt aus den AFM-Messungen.

Molekül	Höhe der Aggregate
85	1.5 mM
91	1 mM
113	1.6 mM
126	3 mM

Da es literaturbekannt^[140] ist, dass sechs *Bisterpyridine* ein hexameres cyclisches Aggregat ausbilden können, wurden für alle Systeme Kraftfeld-Rechnungen angefertigt um zu überprüfen ob dieses auch bei den vorliegenden Molekülen möglich ist. Anhand dieser angefertigten Kraftfeld-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist aus den vorliegenden Molekülen solche Strukturen zu erhalten. Allerdings wurden diese Hexamere nur bei dem System **85** wirklich nachgewiesen. Um den Durchmesser dieser Aggregate zu erhalten wurden zusätzlich bei diesem System TEM-Messungen durchgeführt. Hierbei konnte ein Durchmesser von ca. 3 nm

erhalten werden. Zudem wurden DOSY-Messungen durchgeführt um zu bestätigen, dass diese Hexamere auch in Lösung vorliegen. Nach der Auswertung aller erhaltenen Daten konnte für das System **85** zweifelsfrei bewiesen werden, dass bei niedrigen Konzentrationen containerartige Strukturen vorliegen. Diese containerartigen Strukturen entstehen indem sich zwei hexamere Cyclen über die vorhandenen zwitterionischen Bindungsmotive zusammenlagern (vgl. hierzu auch Abb. 4.22).

Im Vergleich zu den anderen drei Systemen wird vermutet, dass es sich auch hier bei niedrigen Konzentrationen um containerartige Strukturen handelt. Jedoch konnte dieses nicht komplett nachgewiesen werden. Hierzu wären noch weitere Messungen erforderlich. Bei hohen Konzentrationen bilden sich die verzweigten 3D-Polymere aus, welche auch mittels AFM-Messungen nachgewiesen wurden (vgl. Abb. 4.146). In Bezug auf die kritischen Konzentrationen lassen sich somit unterhalb der ersten kritischen Konzentration vermutlich die cyclischen Container-Strukturen finden. Bei den Systemen **113** und **126** erfolgt dann ein direkter Übergang zu den verzweigten Polymerstrukturen die sich oberhalb der kritischen Konzentration finden lassen. Bei den Systemen **85** und **91** erfolgt dieser Übergang vermutlich erst ab der zweiten kritischen Konzentration. Welche Aggregatform sich in dem Bereich zwischen c_1 und c_2 befindet konnte nicht geklärt werden. Es wird vermutet, dass hier ein Übergang der cyclischen Container zu den Polymerstrukturen vorliegt. Interessant sind die Systeme **85** und **91** in diesem Bereich aber auf jeden Fall, da zwar in der Literatur von kritischen Konzentrationen berichtet wird um einen Ring-Ketten-Mechanismus zu erklären, allerdings konnte auch nach intensiver Recherche kein System gefunden werden, dass zwei kritische Konzentrationen aufweist.

Ein weiterer Punkt der untersucht wurde war die Schaltbarkeit der Systeme. Es ist literaturbekannt, dass so eine Art von System mittels verschiedener externer Stimuli, wie Änderung des pH-Wertes, Konzentrationsänderung, Zugabe eines Metallchelators reversibel geschaltet werden kann.^[108] Auch bei diesen Systemen war die reversible Schaltbarkeit möglich und es konnten für alle Systeme weitestgehend analoge Ergebnisse erhalten werden. So entstehen aus den verzweigten Metallopolymeren nach der Zugabe von Säure oder Base lange lineare Polymere. Dieses konnte anhand von AFM-Messungen und zusätzlich durch HIM-Messungen für das System **85** bestätigt werden. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die zwitterionische Einheit nur in einem pH-Bereich von pH = 5-7 sowohl positiv als auch negativ vorliegt. Oberhalb oder unterhalb dieses Bereiches liegt das Molekül positiv bzw. negativ geladen vor und kann keine Dimere mehr über diese Einheit ausbilden. Die linearen Polymere kommen einzig durch die Terpyridin-Eisen-Komplexierung zustande. Auch nach der Zugabe eines Metallchelators wie HEEDTA zu den Metallopolymeren ändert sich die Struktur. Nun entstehen vermutlich kleine Dimere die über die zwitterionische Bindungsstelle gebildet werden. Alle diese Prozesse sind reversibel. Zudem können die Systeme, wie schon erwähnt, auch anhand der Konzentration von vermutlich cyclischen Container-Strukturen zu vernetzten Metallopolymeren geschaltet werden.

Im Vergleich zu den beschriebenen Systemen weist das System **67** prinzipiell das gleiche Assemblierungsverhalten auf. Es ist auch Y-förmig aufgebaut und verfügt über zwei verschiedenen

Bausteine: das Terpyridin und die zwitterionische Einheit. Somit sollten auch hier nach der Zugabe eines Metalls 3D-Polymere erhalten werden, die reversibel durch verschiedene externe Stimuli geschaltet werden können. Allerdings wurde das Molekül **67** anders aufgebaut. So verfügt dieses Molekül über zwei zwitterionische Einheiten und nur eine Terpyridineinheit. Hier soll nun geklärt werden wo sich dieses System ähnlich verhält wie die Systeme **66**, **68**, **69** und **70** und wo es Unterschiede gibt.

Ein erster Unterschied zu den vorherigen Systemen lässt sich schon in der Morphologie der Reinstoffe beobachten. Während die Systeme **66**, **68**, **69** und **70** als Pulver isoliert wurden, konnte bei **67** ein folienartiger Feststoff erhalten werden, welcher eine stabile Beschichtung an Glasflächen ausbilden kann. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass das Molekül **67** zwei zwitterionische Einheiten aufweist, wodurch es auch in Abwesenheit von Metallionen dazu in der Lage ist ein lineares supramolekulares Polymer auszubilden. Im Gegensatz dazu bilden die Moleküle **66**, **68**, **69** und **70** lediglich kleine Dimere in Abwesenheit von Metallionen. Die linearen Polymere konnten auch mittels AFM-Aufnahmen bestätigt werden (s. Abb. 4.148). So konnten Aggregate erhalten werden, die mehrere Mikrometer lang sind und eine Höhe von 2-3 nm aufweisen.

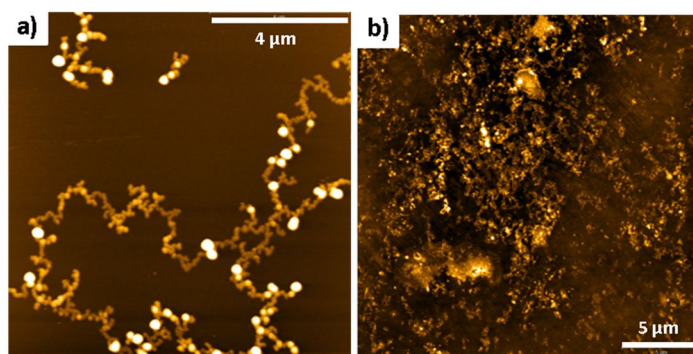


Abb. 4.148 a) AFM-Aufnahme des linearen zwitterionischen Polymers **67** ($c = 2.5 \text{ mM}$, DMSO) auf Mica, b) AFM-Aufnahme des verzweigten 3D-Metallopolymers **120** ($c = 1 \text{ mM}$, DMSO) auf Silizium.

Fügt man dem linearen Polymer Eisen(II)chlorid zu, so entstehen auch bei diesem System verzweigte 3D-Polymere. Diese ähneln in ihrer Struktur stark den Metallopolymeren der Systeme **85** und **126**. So kann auch bei **120** eine stark vernetzte Struktur erhalten werden die mehrere Mikrometer groß ist und sich über den kompletten Bildausschnitt erstreckt. Vermutlich ist auch dieses Aggregat noch größer und erstreckt sich weiter außerhalb des gemessenen Bildausschnittes. Auch diese Aggregate weisen eine Höhe von 2 nm auf. Die vernetzte Struktur lässt sich auch bei diesem System durch die vorhandenen Amid-Gruppen und die somit zusätzlich erhaltenen Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Im direkten Vergleich der mikroskopischen Eigenschaften lassen sich keine Unterschiede zu den vorangegangenen Systemen finden. Daher wird als nächstes auf die Viskosität des Systems eingegangen. Auch bei diesem Metallopolymer wurde die relative Viskosität bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die daraus resultierende Kurve (s. hierzu Abb. 4.147) zeigt, dass die Viskosität ab ca. 40 mM über der

Viskosität des Ester- und Ether-Polymers liegt. Jedoch liegt sie unterhalb der Viskositäten des Amid-Polymers und des Polymers **126**. Das **120** eine höhere Viskosität aufweist als die Ether- und Ester-Polymere lässt sich mit den zusätzlichen Wasserstoffbrücken erklären, die durch die Amid-Gruppen ausgebildet werden. Somit liegen größere Aggregate vor, wodurch der Fließwiderstand erhöht wird und die Viskosität steigt. Dass das Polymer **120** jedoch unterhalb der Viskositäten der Polymere **85** und **126** liegt kann dadurch erklärt werden, dass das Polymer aufgrund der zwei zwitterionischen Einheiten eher eine planare Struktur einnimmt. Die beiden anderen Polymere weisen zwei Terpyridineinheiten auf, wodurch eine starke Dreidimensionalität in die Struktur gebracht wird. Die einzelnen Stränge richten sich so in alle Richtungen aus und vernetzen sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen der Amid-Gruppen ganz stark. Aus diesem Grund werden die Aggregate starrer und lassen sich nicht so leicht Knäulen. Die Aggregate von **120** sind jedoch weniger stark vernetzt was durch die größere Planarität verursacht wird. Daher lassen sich diese Aggregate eher zu Knäulen zusammenlagern, was zu einem geringeren Fließwiderstand führt und somit auch zu einer geringeren Viskosität.

Auch bei diesem System wurde die spezifische Viskosität gegen verschiedene Konzentrationen aufgetragen, um so nähere Informationen über einen vorliegenden Polymerisations-mechanismus zu erhalten. Es konnten zwei kritische Konzentrationen ($c_{1\text{kritisch}} \approx 15 \text{ mM}$ und $c_{2\text{kritisch}} \approx 60 \text{ mM}$) erhalten werden, was darauf hindeutet, dass auch hier ein Ring-Ketten-Mechanismus vorliegt. Die erhaltenen kritischen Konzentrationen liegen im gleichen Bereich wie die kritischen Konzentrationen des Systems **85**. Somit scheinen diese beiden Systeme ein sehr ähnliches Aggregationsverhalten aufzuweisen. Bei der Untersuchung der kritischen Konzentrationen mittels AFM-Messungen konnten bei niedrigen Konzentrationen jedoch keine cyclischen Aggregate beobachtet werden. Es ließen sich bei niedrigen Konzentrationen bis 1 mM keine Aggregate beobachten, sondern nur die Mica-Oberfläche oder eine Art Beschichtung. Somit ergibt sich hier ein signifikanter Unterschied zu den anderen Systemen. Welche Art von Strukturen in dem niedrigen Konzentrationsbereich bis 15 mM vorliegen konnte nicht genau geklärt werden. Es wird vermutet, dass es sich um kleine Dimere handeln könnte, die über die Terpyridin-Eisen-Komplexierung entstehen. Entweder bilden sich dann intramolekulare Dimer zwischen den zwitterionischen Einheiten aus, oder intermolekulare Dimere zu dem zweiten Molekül. Diese Aggregate sind dann jedoch so klein, dass sie mittels AFM nicht detektiert werden können. Oberhalb der zweiten kritischen Konzentration lassen sich dann die verzweigten 3D-Polymere finden, wie bei allen Systemen.

Des Weiteren wurde auch dieses System auf seine Schaltbarkeit hin überprüft. Es zeigte sich, dass auch dieses System mittels Änderung des pH-Wertes oder der Zugabe eines Metallchelators reversibel geschaltet werden kann. Hierbei gibt es allerdings Unterschiede in den Strukturen im Vergleich zu den vorherigen Systemen. Während bei den Systemen **85**, **91**, **113** und **126** lange lineare Polymere nach der Zugabe von Säure oder Base erhalten werden, können bei dem System **120** nur kleine Dimere erhalten werden, welche durch die 2:1-Komplexierung der Terpyridine zustande kommen. Auch nach der Zugabe eines Metallchelators wie HEEDTA lassen sich strukturelle Unterschiede beobachten. So kann bei **120** ein langes lineares Polymer beobachtet

werden aufgrund der zwei vorhandenen zwitterionischen Einheiten, wohingegen die Systeme **85**, **91**, **113** und **126** kleine Dimere ausbilden, da hier nur eine zwitterionische Einheit vorhanden ist.

Prinzipiell verhält sich das System **67** jedoch sehr ähnlich zu den Systemen **66**, **68**, **69** und **70**. Es bildet nach der Zugabe von Eisen(II)chlorid auch vernetzte 3D-Polymere aus und ist reversibel durch verschiedene externe Stimuli schaltbar. Es unterliegt genau wie die anderen Systeme einem Ring-Ketten-Mechanismus, wobei bei niedrigen Konzentrationen keine hexameren Container-Strukturen gefunden werden konnten. Auch lassen sich bei der Schaltbarkeit verschiedene Strukturen finden, was durch das unterschiedliche Verhältnis der Bindungsmotive erklärt werden kann.

Des Weiteren wurden alle Systeme auf ihre Verwendung als Gelbildner untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die Metallopolymere **85**, **120** und **126** dazu in der Lage sind ab einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ein Metallogel auszubilden. Das Ester-Polymer **91** und das Ether-Polymer **113** konnten hingegen nicht in ein Gel überführt werden und blieben eine viskose Lösung (s. Abb. 4.149).

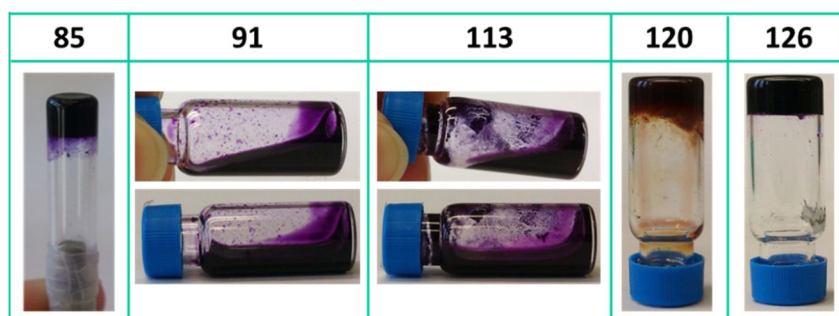


Abb. 4.149 Versuch der Gelformation der Systeme in DMSO.

Anhand der Molekülstrukturen ist zu erkennen, dass die Systeme **66**, **67** und **69**, im Gegensatz zu den Systemen **68** und **70** über mindestens eine Amid-Bindung verfügen. Über diese Amid-Gruppen ist es möglich, wie schon erwähnt, zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und somit größere und stabilisiertere Aggregate entstehen. Es zeigt sich somit, dass bei dieser Art von Systemen die Anwesenheit von mindestens einer Amid-Gruppe in der Molekülstruktur ausschlaggebend ist um ein Metallogel auszubilden. Im direkten Vergleich der erhaltenen Metallogele lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. So lässt sich als Erstes ein visueller Unterschied der Gele ausmachen. Während die Gele **85** und **126** eine dunkelviolette Farbe aufweisen, was durch die Terpyridin-Eisen-Komplexierung zustande kommt (vgl. hierzu auch **Kapitel 2.1.2**), weist das Gel **120** eine braune Farbe auf. Auch in diesem Fall wurde Eisen als Ligand gewählt und somit sollte das Gel eigentlich auch eine dunkelviolette Farbe aufweisen. Warum sich das Gel so stark verfärbt konnte nicht geklärt werden, allerdings hat die Verfärbung keinen Einfluss auf das mikroskopische Verhalten des Polymers. Dieses wurde mittels AFM-Messungen überprüft. Des Weiteren weisen die drei Gele eine unterschiedliche Morphologie auf. So kann das Gel **85** ohne Probleme mit einem Spatel in Stücken aus einem Glasvial entnommen

werden. Im Gegensatz dazu weisen die Gele **120** und **126** eine viel weichere Konsistenz auf und verhalten sich eher wie Honig. Hierbei ist weiterhin zu beobachten, dass das Gel **126** dennoch viskoser ist als das Gel **120**. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich damit erklären, dass das System **85** ein starres System ist und die Systeme **120** und **126** einen flexiblen Linker aufweisen, wodurch es möglich ist, dass sich mehr Lösungsmittelmoleküle zwischen und an den Strukturen anlagern können und somit mehr Lösungsmittelmoleküle in die Gelstruktur eingebaut werden können. Daher sind die Gele **120** und **126** nicht so viskos und erscheinen eher flüssig.

Weiterhin sollten die mechanischen Eigenschaften der Gele mittels dynamischer Rheologie untersucht werden. Hierzu wurde ein Frequenz-Sweep-Experiment bei einem festgelegten Stress von 0.1 % von allen Gelen durchgeführt. Wie aus Abb. 4.150 zu erkennen ist, weisen alle Gele eine unterschiedliche Stabilität auf. Zudem ist bei allen Gelen auch zu erkennen, dass das jeweilige Storage Modul (G') deutlich über dem Loss Modul (G'') liegt. Dieses zeigt an, dass es sich in allen Fällen um supramolekulare Gele handelt.^[154] Es ist deutlich zu erkennen, dass **126** das mit Abstand stabilste Gel ausbildet und **120** das schwächste Gel bildet.

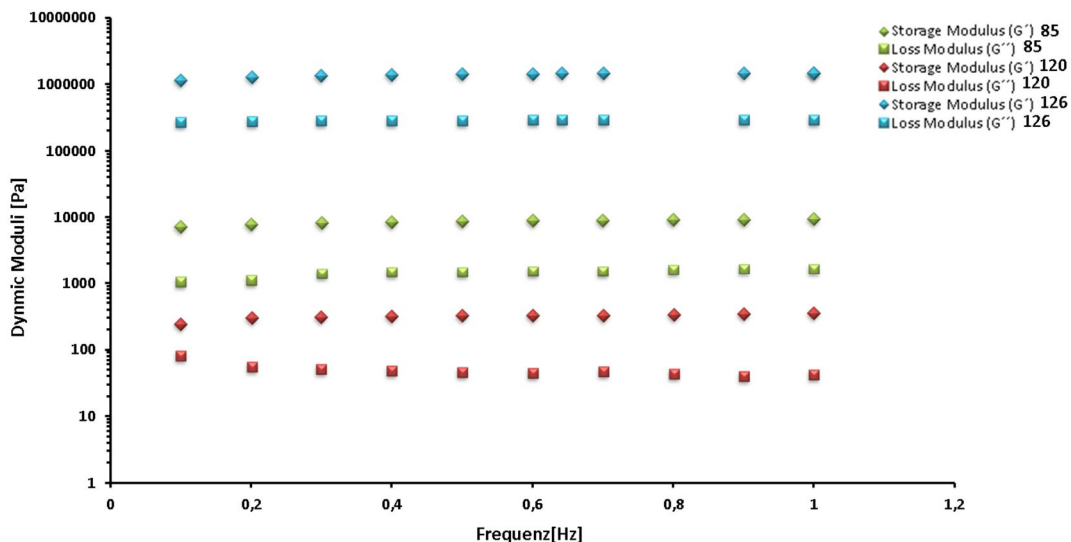


Abb. 4.150 Dynamische Rheologie der Gele ($c = 135 \text{ mM}$).

So weist das Gel **126** ein G' von $\approx 2 \times 10^6 \text{ Pa}$ auf, das Gel **85** ein G' von $\approx 1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ und das schwächste Gel **120** kann nur ein G' von $\approx 200 \text{ Pa}$ aufweisen. Auch die Verhältnisse von G'/G'' zeigen, dass es sich bei **126** ($\approx 6-7$) und **85** ($\approx 6-7$) um stabile Gele handelt, wohingegen **120** (≈ 4) ein schwaches Gel ist. Somit sind für ein stabiles Gel, bei solch einer Art von Systemen, mehr Terpyridineinheiten von Bedeutung als zwitterionische Einheiten (s. hierzu auch S.188). Des Weiteren wurde ein Strain-Sweep-Experiment mit allen Gelen durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass für das Gel **85** bei 5 Hz 9 % Belastung nötig sind, um die Gelstruktur aufzubrechen. Dieses stellt den höchsten Wert der hier vermessenen Gele da. Dieses sagt aus, dass dieses Gel am längsten seine Gelstruktur behält und somit am belastbarsten ist. Das Gel **126** bricht bei einer Belastung von 2 % bei 5 Hz zusammen und das Gel **120** benötigt nur eine Belastung von 1 % bei 3 Hz. Wäre dieses Gel bei einer Frequenz von 5 Hz gemessen worden, wäre

die Gelstruktur noch vor einem Prozent Belastung zusammengebrochen und die genaue Belastung hätte womöglich nicht gemessen werden können. Daher wurde bei diesem System die Frequenz niedriger angesetzt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die zwitterionischen Einheiten des Systems **120** intramolekular dimerisieren, wodurch die Strukturen instabiler werden. Dieses ist bei **85** und **126** nicht möglich. Hier können nur intermolekulare Dimerisierungen bzw. Komplexierungen stattfinden. Durch die zunehmende Belastung werden die Moleküle auseinander gerissen. Dieses kann dazu führen, dass sich die zwei vorhandenen zwitterionischen Einheiten des Systems **120** intramolekular zusammenlagern. Somit ist keine intermolekulare Dimerisierung mehr möglich was dann zu einem kompletten Aufbruch der Gelstruktur führt. Allerdings trifft dieses nicht auf alle Arten von Gelen zu die mehrere zwitterionische Bindungsmotive aufweisen. So konnten SCHMUCK *et al.* ein stabiles Organogel herstellen ($c = 50 \text{ mM}$, $G' = 15900 \text{ Pa}$, $G'/G'' = 8.3$) bei dem vier zwitterionische Einheiten über einen Linker miteinander verbunden wurden.^[129] Somit ist es prinzipiell möglich auch aus Systemen die nur über das zwitterionische Bindungsmotiv verfügen stabile Gele herzustellen. Daher ist es umso interessanter zu sehen, dass es sich bei dem Gel **120** um ein schwaches Gel handelt, was scheinbar auf das Verhältnis der Bindungsmotive (2 Zwitterionen:1 Terpyridin) zurückzuführen ist.

Nachdem die Gele auf ihre Stabilität hin untersucht wurden, sollte des Weiteren getestet werden, ob sie ein scherverdickendes oder scherverdünnendes Verhalten zeigen. Hierzu wurde ein einfacher Test aus der Literatur^[157] angewandt: Die Gele wurden in eine Spritze überführt und mittels Druck wieder aus diesen herausbefördert. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Gel **85** ein scherverdünnendes Verhalten aufweist und die Gele **120** und **126** ein scherverdickendes Verhalten besitzen. Ein scherverdünnendes Verhalten tritt auf, wenn die Viskosität eines Fluids mit zunehmender Scherrate abnimmt. Hierbei kommt es zu einem Abbau von größeren Aggregaten durch die hohe Beanspruchung. Schematisch ist dieses in Abb. 4.151 gezeigt.

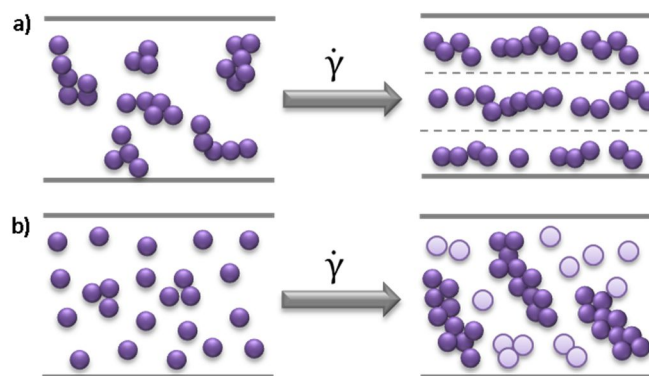


Abb. 4.151 Schematisch Darstellung a) des scherverdünnenden und b) des scherverdickenden Verhaltens.

Dagegen kann ein scherverdickendes Verhalten auftreten wenn die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Aggregaten durch eine auftretende Kraft verdrängt werden und sich durch

zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen größere Aggregate bilden können (s. Abb. 4.151, vgl. hierzu auch S.160-161).

Dieses scherverdickende Verhalten wurde bei dem System **126** noch zusätzlich durch ein Strain-Sweep-Experiment bei verschiedenen Frequenzen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit Erhöhung der Frequenz das Gel stabiler wird ($G' = 7.29 \times 10^5$ Pa bei 10 Hz $\rightarrow G' = 8.18 \times 10^5$ Pa (20 Hz) $\rightarrow G' = 9.06 \times 10^5$ Pa (40 Hz) $\rightarrow G' = 1.06 \times 10^6$ Pa (100 Hz)). Dieses lässt sich damit erklären, dass mit steigender Frequenz immer größere Aggregate entstehen (s. auch Abb.4.151). Aufgrund der größeren Aggregate wird der Fließwiderstand erhöht was zu einer höheren Viskosität führt und somit zu einem stabileren Gel.

Nach diesem Experiment konnte zu dem ein sehr viel härteres Gel zurückgewonnen werden. Es konnte mittels einer Pinzette angefasst und bewegt werden ohne dabei kaputt zu gehen oder seine neu erhaltene Form zu verändern. Somit konnte bei dem Gel zweifelsfrei bewiesen werden, dass es ein scherverdickendes Verhalten aufweist.

Trotz dieser Unterschiede verhalten sich die Gele in ihrer Schaltbarkeit komplett gleich. Alle drei Gele lassen sich durch verschiedene externe Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder Zugabe eines Metallchelators, reversibel zwischen dem Gelzustand und dem Solzustand schalten. Dieses lässt sich damit erklären, dass alle Gele die gleichen Bindungsmotive aufweisen, auch wenn sie in unterschiedlichen Verhältnissen auftreten. Dass sich die Gele, welche über eine Guanidinpyrroleinheit verfügen, mittels einer pH-Wert-Änderung schalten lassen ist literaturbekannt und auch, dass sich Gele mittels Temperatur schalten lassen.^[129,131] Somit ist dieses kein neues Verhalten, was hier gezeigt wurde. Jedoch ist es nicht literaturbekannt, dass Gele eine so hohe Temperatur (>145 °C) benötigen um verflüssigt zu werden. Meistens werden Temperaturen, je nach Lösungsmittel, bis zu 100 °C benötigt um Gele zu verflüssigen.^[13,129,171] Auch ist es spannend, dass die Gele über diese Vielfalt von verschiedenen externen Stimuli geschaltet werden können und macht sie daher zu einer interessanten Spezies.

Allgemein kann also festgehalten werden, dass alle fünf Systeme dazu in der Lage sind verzweigte 3D-Metallopolymere auszubilden, welche alle reversibel durch verschiedene Stimuli, wie pH-Änderung, Konzentration und die Zugabe eines Metallchelators, geschaltet werden können. Um jedoch möglichst stark vernetzte Aggregate zu erhalten sind Amidgruppen in der Molekülstruktur von Bedeutung. Zudem ist auch für die Gelbildung anscheinend mindestens eine Amid-Gruppe im Molekül von Bedeutung. So konnten nur die Systeme Gele bei einer Konzentration von $c = 135$ mM ausbilden welche über so eine Gruppe verfügen. Hierbei konnte dann beobachtet werden, dass das Gel (**85**) ein scherverdünnendes Verhalten zeigt und die beiden anderen Gele (**120 + 126**) jeweils ein scherverdickendes Verhalten aufweisen. Zudem unterscheiden sich die drei Gele ganz stark in ihrer Stabilität. Das Gel **126** ist um das 100-fache stärker als das Gel **85** und sogar um das 10000-fache stärker als das Gel **120**. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, dass mehr Terpyridineinheiten wie zwitterionische Einheiten in dem Molekül vorhanden sind um ein stabiles Gel auszubilden. Somit kann festgehalten werden, dass die Systeme **69** und **66** die besten sind. Ihre Metallopolymere weisen die am stärksten vernetzten Strukturen auf, die höchsten Viskositäten und die stabilsten Gele. Die schlechtesten Systeme sind somit **68** und **70**, da ihre

Metallogele die am wenigsten vernetzten Strukturen ausbilden, somit auch die geringsten Viskositäten aufweisen und keine Gele ausbilden können. Das System **67** liegt im Mittelfeld. Es bildet vernetzte Polymerstrukturen aus und verfügt über eine relativ hohe Viskosität. Allerdings ist es nur in der Lage ein sehr schwaches Metallogel auszubilden.

ZUSAMMENFASSUNG

5

Das Ziel dieser Arbeit war es, kleine monomere Bausteine mit orthogonalen Wechselwirkungen zu synthetisieren, welche reversibel schaltbare supramolekulare Polymere ausbilden können. Hierbei sollte jedes Monomer im Sinne eines Y-förmigen Bausteins aufgebaut werden, welches insgesamt über drei Bindungsstellen verfügt. Somit weist jedes Monomer zwei identische Bindungsmotive, sowie ein weiteres, orthogonales Bindungsmotiv auf. Hierbei bestehen die Bindungsstellen zum einen aus dem selbstkomplementären Zwitterion (vgl. Abb. 5.1) und zum anderen aus einem Terpyridinliganden welcher eine Metall-Ligand-Koordination ausbilden kann. Insgesamt konnten fünf dieser Y-förmigen Systeme generiert (s. Abb. 5.1) und miteinander verglichen werden. Wie aus Abb. 5.1 ersichtlich ist, verfügen vier der fünf Moleküle (**66**, und **68-70**) über jeweils zwei Terpyridinsysteme und nur eine zwitterionische Einheit. Das Molekül **67** hingegen weist zwei zwitterionische Einheiten und nur ein Terpyridinsystem auf.

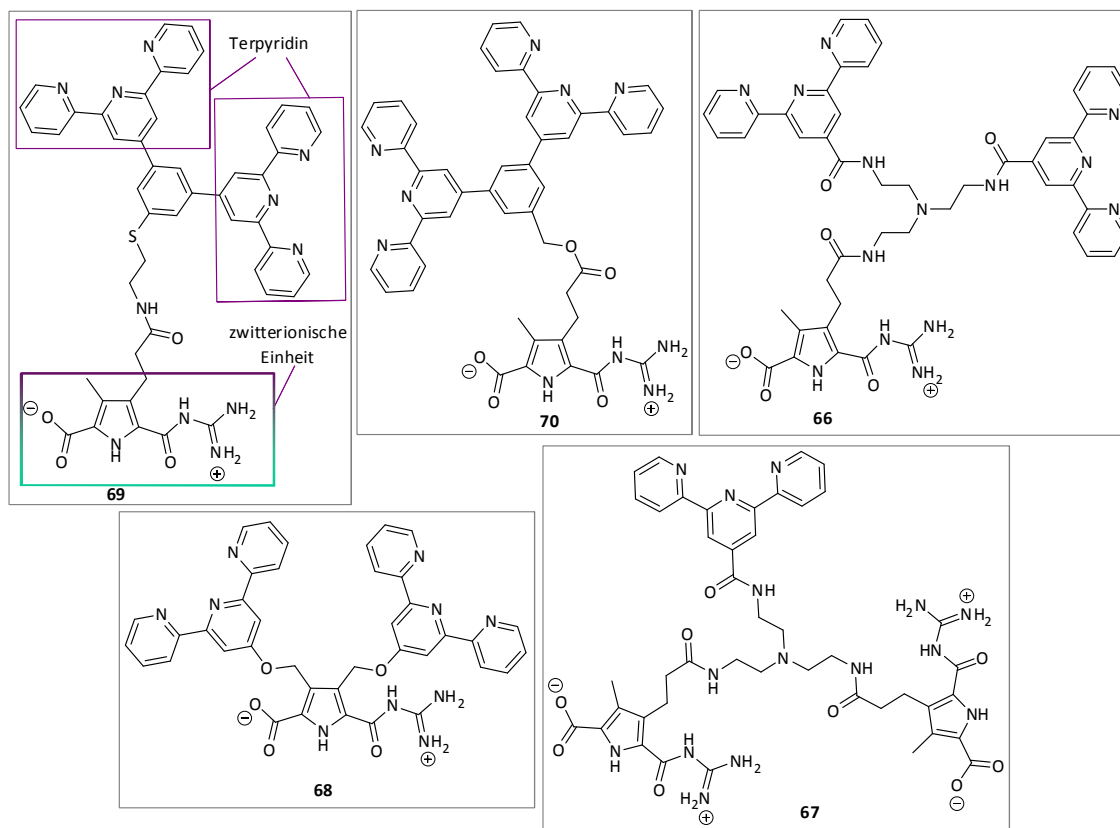


Abb. 5.1 Darstellung der Zielverbindungen **66**, **67**, **68**, **69** und **70**.

Zunächst soll hier auf die vier Systeme, welche über zwei Terpyridineinheiten verfügen, näher eingegangen werden. Fügt man den Systemen **66**, **68**, **69** und **70** Eisen(II)chlorid zu, so entstehen lange verzweigte 3D-Metallopolymere. Dieses gilt für alle Systeme gleichermaßen und konnte mittels AFM-, HIM- und TEM-Messungen bewiesen werden.

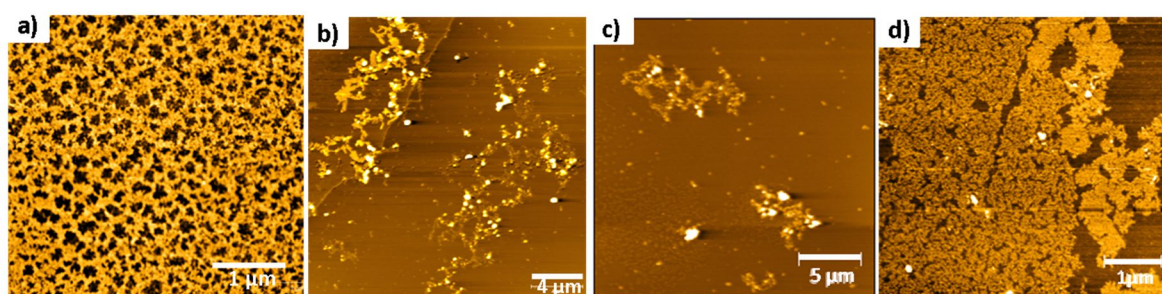


Abb. 5.2 AFM-Aufnahmen der verzweigten 3D-Metallopolymere in DMSO, gemessen auf Mica. a) das System **85** (**69** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$, b) das System **91** (**70** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$, c) das System **113** (**68** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$ und d) das System **126** (**66** + FeCl_2), $c = 10 \text{ mM}$.

Im Falle der beiden Systeme **85** und **126** zeigen die AFM-Aufnahmen, dass vernetzte Strukturen vorliegen, die an die Struktur eines Schwammes erinnern (s. Abb. 5.2 a+d). Die Strukturen erstrecken sich dabei über die gesamte vermessene Oberfläche und sind somit mehrere Mikrometer groß. Im Gegensatz dazu weisen die Systeme **91** und **113** verzweigte 3D-

Polymerstrukturen auf, welche kleiner und weniger vernetzt sind (s. Abb.5.2 b+c). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liegt in der Molekülstruktur der Systeme. So verfügen die Moleküle **69** und **66** über Amidgruppen im System, die Moleküle **70** und **68** hingegen weisen keine Amidgruppen auf, sondern eine Ester- bzw. Ethergruppe. Vermutlich lassen sich die stark vernetzten Aggregate damit erklären, dass es durch die Amidgruppen möglich ist, zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche die Polymerstrukturen noch weiter stabilisieren.

Des Weiteren sollten die Systeme auf den Einfluss externer Stimuli, wie die Änderung des pH-Wertes, die Entfernung des Metalls, die Änderung der Temperatur und die Änderung der Konzentration untersucht werden. Dabei wurden in Bezug auf die Änderung des pH-Wertes und der Entfernung des Metalls durch die Zugabe eines Metallchelators weitestgehend analoge Ergebnisse für alle Systeme erhalten, so dass an dieser Stelle nur die Ergebnisse des Systems **85** kurz zusammengefasst werden sollen. Wird dem verzweigten 3D-Metallopolymer Säure oder Base zugegeben, so wird die zwitterionische Einheit in das entsprechende Kation bzw. Anion überführt. Dieses bildet dann aufgrund der Metallkomplexierung der Terpyridineinheiten lange lineare Polymere aus. Dieses konnte anhand von AFM- und HIM-Messungen beobachtet werden (s. Abb. 5.3). Wird das System wieder auf einen pH-Wert von pH = 5-7 eingestellt, wird das zwitterionische System zurückgewonnen und es können die vernetzten Polymerstrukturen zurück erhalten werden. Das System ist somit gegenüber der Zugabe von Säure, als auch von Base reversibel schaltbar.

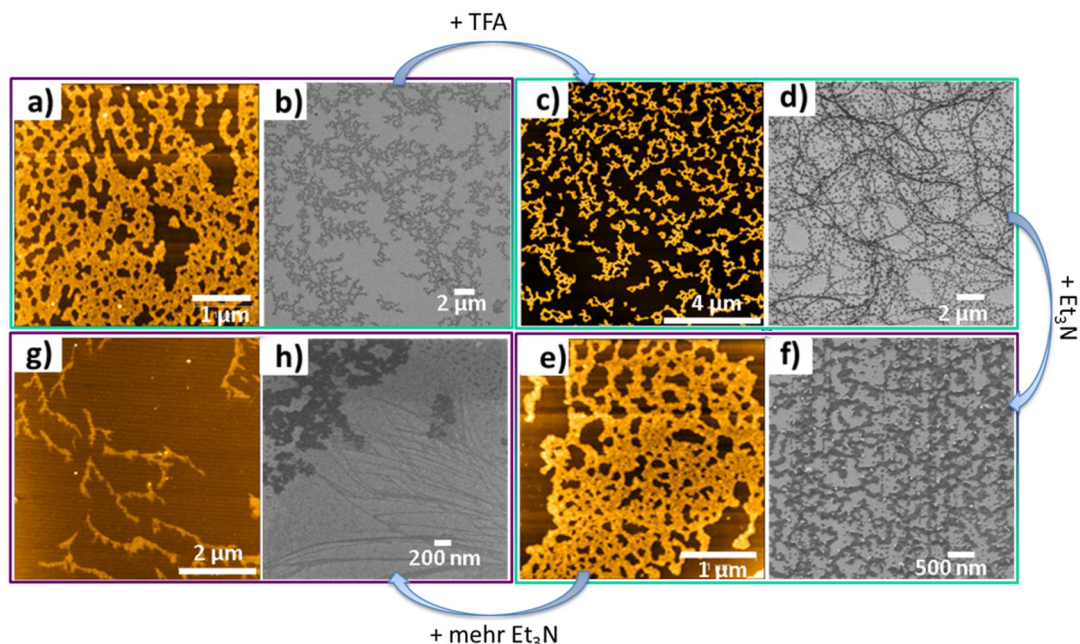


Abb. 5.3 Schaltbarkeit des Systems **85**. AFM-Aufnahme in DMSO, a) $c = 0.3 \text{ mM}$, c) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA}$, e) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$, g) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$ und HIM-Aufnahme in DMSO, b) $c = 0.3 \text{ mM}$, d) $c = 1 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA}$, f) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. TFA} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$, h) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ Äq. Et}_3\text{N}$.

Auch lässt sich das System schalten, in dem man einen Metallchelator wie HEEDTA zu dem System gibt. Hierbei wird dem Terpyridin-Eisen-Komplexen das Eisen(II) entzogen und durch das

HEEDTA komplexiert. Die verzweigten Strukturen werden aufgebrochen und es können keine Polymerstrukturen mehr beobachtet werden. Vermutlich sind nun nur noch kleine Dimere, welche durch die Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten erfolgen, vorhanden. Wird dem System wiederum Eisen(II) zugesetzt, so bildet sich das verzweigte Aggregat wieder aus.

Zudem ist der Polymerisationsgrad der supramolekularen Polymere von der Temperatur abhängig. Dieses wurde mittels Viskositätsmessungen untersucht. So konnte festgestellt werden, dass mit steigender Temperatur die Viskosität sinkt, d.h. je höher die Temperatur ist, desto kürzer ist die Kettenlänge des Polymers. Dieses ist damit zu erklären, dass der mittlere Assoziationsgrad sinkt. Dieses ist ein typisches Verhalten von supramolekularen Polymeren.

Vergleicht man die vier Systeme in Bezug auf ihre Viskosität bei unterschiedlichen Konzentrationen, so lassen sich signifikante Unterschiede feststellen. Aus Abb. 5.4 ist zu erkennen, dass die Polymere **85** und **126** die höchste relative Viskosität aufweisen. Diese Beobachtung ist vermutlich damit zu erklären, dass diese beiden Systeme über mindestens eine Amidgruppe in der Molekülstruktur verfügen, welche zusätzlich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wodurch größere Aggregate entstehen, die eine höhere Viskosität aufweisen.

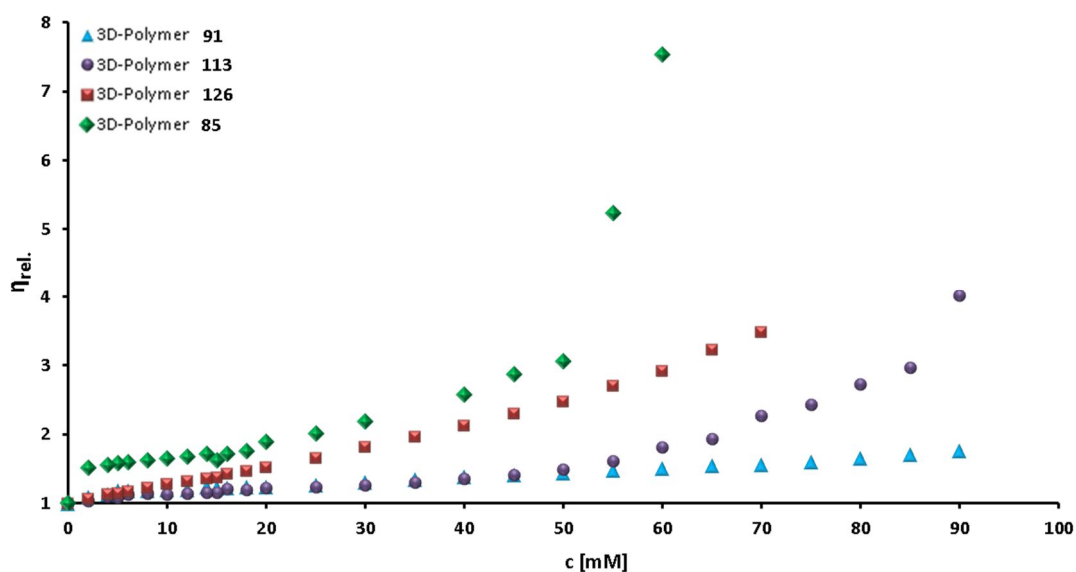


Abb. 5.4 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität von den verzweigten Metallopolymeren in DMSO.

Eine genauere Analyse der Viskositätsmessungen zeigt, dass bei allen Systemen einem Ring-Ketten-Mechanismus unterliegen. Hierbei konnten bei den Systemen **85** und **91** zwei kritische Konzentrationen beobachtet werden und bei **113** und **126** nur jeweils eine kritische Konzentration. Diese kritischen Konzentrationen liegen bei allen Systemen bei verschiedenen Konzentrationen.

Es wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um herauszufinden welche Aggregate sich in welchem Konzentrationsbereich finden lassen. Bei niedrigen Konzentrationen konnten runde

Strukturen erhalten werden, was anhand von AFM- und TEM-Messungen herausgefunden wurde. Für das System **85** ist dieses in Abb. 5.5 a + b gezeigt.

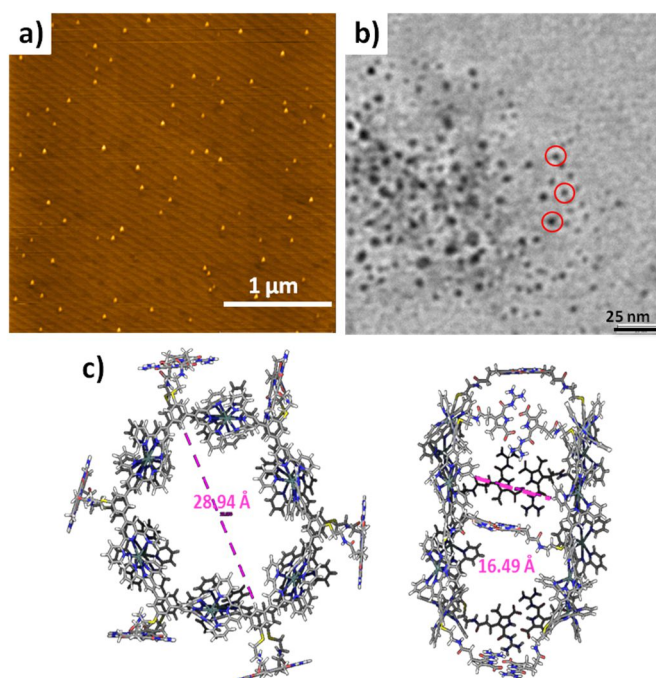


Abb. 5.5 a) AFM-Aufnahme der kleinen cyclischen Aggregate ($c = 0.1$ mM), b) TEM-Aufnahmen der cyclischen Aggregate ($c = 0.1$ mM), c) DFT-Kalkulation des Moleküls.

Bei diesen Strukturen handelt es sich um hexamere containerartige Aggregate was anhand von Kraftfeld-Rechnungen (s. Abb. 5.5 c) und DOSY-Experimenten bestätigt wurde. So konnten auch hier bei niedrigen Konzentrationen bei dem System **85** Container mit einer Höhe von 1.6 nm und einer Breite von ungefähr 3 nm erhalten werden. Dieses konnte allerdings nur für dieses System zweifelsfrei bestimmt werden. Bei den anderen drei Systemen konnten kleine cyclische Aggregate beobachtet werden. So weisen die Systeme **91** und **113** vermutlich eine ähnliche Größe der Aggregate auf, wohingegen das System **126** vermutlich größere Containerstrukturen ausbildet. Hierbei konnte anhand von Kraftfeld-Rechnungen eine vermutete Höhe von ca. 3 nm und eine Breite von ungefähr 5 nm berechnet werden.

Bei mittleren Konzentrationen wird ein Zustand zwischen den Containerstrukturen und den verzweigten 3D-Polymeren, welche sich bei hohen Konzentrationen ausbilden, vermutet.

Allgemein kann also festgehalten werden, dass das kleine Monomer zwischen dem Monomer, Dimer, cyclischen Containern, linearen Polymeren und 3D-netzwerkartigen Polymeren schaltbar ist. Schematisch ist die Schaltbarkeit des Polymers in Abb. 5.6 zusammengefasst. Nachdem die Schutzgruppen des Moleküls **A** entfernt wurden, kann ein kleines positiv oder negativ geladenes Monomer (**D** oder **F**) erhalten werden, je nachdem ob es in Säure oder Base gelöst ist. Das Monomer **D** bzw. **F** kann zu dem Dimer **B** werden, wenn der pH-Wert auf pH = 5-7 eingestellt ist, oder zu dem linearen Polymer **E** oder **G**, wenn dem System Metallionen zugeführt werden. Wenn

beide Stimuli vorhanden sind, d.h. der richtige pH-Wert wie auch Metallionen, können große 3D-netzwerkartige Polymere **C** bei hohen Konzentrationen beobachtet werden. Bei niedrigeren Konzentrationen bilden sich jedoch kleine cyclische Container-Strukturen **H** aus. All diese Prozesse sind reversibel und es kann eine gezielte Schaltung zwischen den Aggregationszuständen erfolgen.

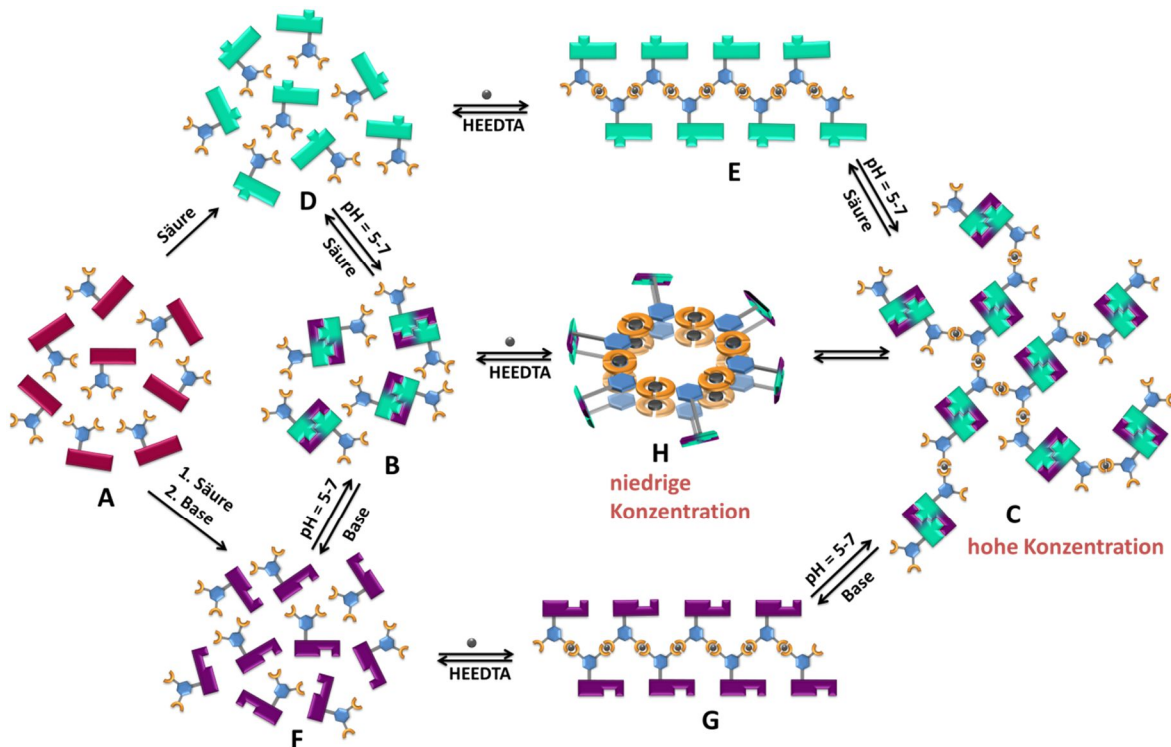


Abb. 5.6 Schematische Darstellung des Self-Assembly des Monomers basierend auf der Anwesenheit von Metall-Ligand-Bindungen und Ionenpaar-Wechselwirkungen.

Des Weiteren wurden die Systeme **85**, **91**, **113** und **126** auf ihre Verwendung als Gelbildner untersucht. Hierbei konnten bei Verwendung der Systeme **85** und **126** ab einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ Gele erhalten werden (s. Abb. 5.7). Somit scheint für die Ausbildung eines Gels mindestens eine Amidgruppe in der Molekülstruktur bei dieser Art von Molekülen von Bedeutung zu sein.

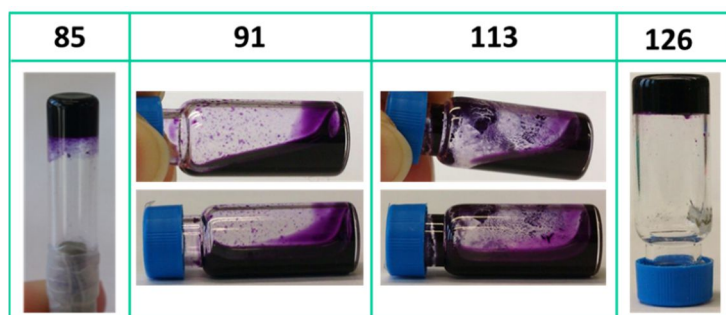


Abb. 5.7 Versuch der Gelbildung der Systeme **85**, **91**, **113** und **126** in DMSO ($c = 135 \text{ mM}$).

Auch die Gele wurden in Bezug auf ihre Schaltbarkeit untersucht. Bei beiden Gelen konnte festgestellt werden, dass sie durch verschiedene Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder die Zugabe eines Metallchelators, reversibel zwischen dem Gelzustand und dem Solzustand geschaltet werden können. Anhand von Rheologie-Messungen und verschiedener Tests konnte festgestellt werden, dass das Gel, welches aus dem Molekül **66** hergestellt wurde, 100-mal stärker ist ($G' \approx 1000000 \text{ Pa}$) als das Gel, welches aus dem Molekül **69** gebildet wurde ($G' \approx 10000 \text{ Pa}$). Zudem zeigt das Gel **66** ein scherverdickendes Verhalten, wohingegen das Gel **69** ein scherverdünnendes Verhalten zeigt.

Als Vergleich zu den Systemen **66** und **68-70** wurde das System **67** synthetisiert, welches über zwei zwitterionische Einheiten sowie eine Terpyridineinheit verfügt. Ein erster Unterschied zu den bisherigen Systemen besteht schon in der Morphologie des erhaltenen Reinstoffes. Während die Systeme **66** und **68-70** eher als Pulver isoliert wurden, konnte bei dem System **67** ein folienartiger Feststoff erhalten werden. Da bei dem hier vorliegenden System **67** zwei zwitterionische Einheiten in dem Molekül vorhanden sind, ist es möglich, dass bereits in Abwesenheit von Metallionen ein lineares supramolekulares Polymer ausgebildet wird. Dies konnte anhand von AFM-Messungen bestätigt werden (s. Abb. 5.8 a). Auch dieses lineare Polymer unterliegt dem Ring-Ketten-Mechanismus, was anhand von Viskositätsmessungen bestätigt wurde. Wird dem System dann Eisen(II) zugegeben, so entstehen auch bei diesem System verzweigte 3D-Metallpolymere (s. Abb. 5.8 b).

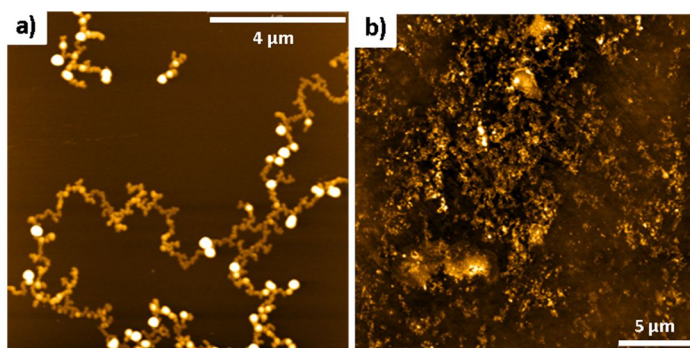


Abb. 5.8 a) AFM-Aufnahme des linearen zwitterionischen Polymers ($c = 2.5 \text{ mM}$, DMSO) auf Mica, b) AFM-Aufnahme des verzweigten 3D-Metallopolymers **120** ($c = 1 \text{ mM}$, DMSO) auf Silizium).

Anschließend wurde das System auf seine Schaltbarkeit hin überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass auch dieses Metallpolymer durch verschiedene externe Stimuli, wie die Änderung des pH-Wertes oder die Zugabe eines Metallchelators, reversibel geschaltet werden kann. Wird dem verzweigten 3D-Metallopolymer Säure oder Base zugegeben, so werden die zwitterionischen Einheiten in die entsprechenden Kationen bzw. Anionen überführt und die langen verzweigten Aggregate können nicht mehr beobachtet werden. Vermutlich bilden sich nur noch kleine Dimere aufgrund der Metallkomplexierung der Terpyridineinheit aus. Wird das System dann wieder auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 5-7$ eingestellt, werden die zwitterionischen Systeme zurückgewonnen.

und es können die vernetzten Polymerstrukturen zurück erhalten werden. Das System ist somit durch Zugabe von Säure bzw. Base reversibel schaltbar.

Zudem lässt sich das System durch die Zugabe eines Metallchelators wie HEEDTA schalten. Die verzweigten Strukturen werden aufgebrochen und es können lange lineare Aggregate erhalten werden, welche durch die intermolekulare Dimerisierung der zwitterionischen Einheiten im Molekül erfolgen. Wird dem System jedoch wieder Eisen(II) zugesetzt, so bildet sich das verzweigte Aggregat wieder aus.

Auch von diesem System wurden Viskositätsmessungen durchgeführt, um nähere Informationen über einen vorliegenden Polymerisationsmechanismus zu erhalten. Hierbei konnte festgestellt werden, dass auch bei diesem 3D-Polymer ein Ring-Ketten-Mechanismus vorliegt wobei auch hier zwei kritische Polymerisationskonzentrationen ($c_1 \approx 15 \text{ mM}$, $c_2 \approx 60 \text{ mM}$) gefunden werden konnten. Allerdings konnten bei niedrigen Konzentrationen keine cyclischen Container-Strukturen detektiert werden.

Allgemein kann also festgehalten werden, dass das kleine Monomer **67**, genau wie die anderen Systeme, zwischen dem Monomer, linearen Polymeren, Dimeren und 3D-netzwerkartigen Polymeren schaltbar ist. Schematisch ist dieses Aggregationsverhalten in Abb. 5.9 zusammengefasst.

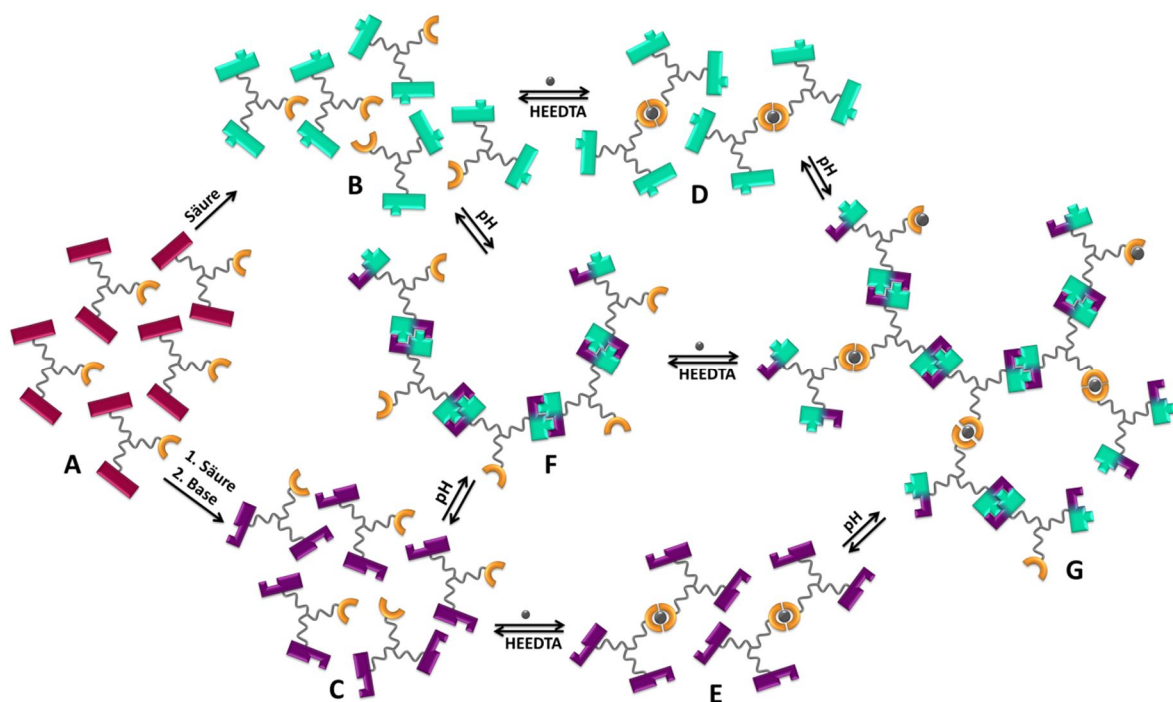


Abb. 5.9 Schematische Darstellung der reversiblen Schaltbarkeit des Monomers **67** basierend auf der Anwesenheit von Metall-Ligand-Bindungen und Ionenpaar-Wechselwirkungen.

Nachdem die Schutzgruppen des Moleküls **A** entfernt wurden, kann ein kleines positiv oder negativ geladenes Monomer (**B** oder **C**) erhalten werden, je nachdem ob es in Säure oder Base gelöst ist. Das Monomer **B** bzw. **C** kann je nach vorhandenem Stimulus zu dem Dimer **E** bzw. **D** werden, wenn dem System ein Metallion, wie z.B. Eisen(II) zugeführt wird, oder zu dem linearen

Polymer **F**, wenn der pH-Wert auf pH = 5-7 eingestellt ist. Wenn beide Stimuli vorhanden sind, d.h. der richtige pH-Wert wie auch die Anwesenheit von Metallionen, können große 3D-netzwerkartige Polymere **G** beobachtet werden. All diese Prozesse sind reversibel und es kann eine gezielte Schaltung zwischen den Aggregationszuständen erfolgen.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass das System **120** bei einer Konzentration von $c = 135 \text{ mM}$ ebenfalls in der Lage ist, ein Gel auszubilden (s. Abb. 5.10).



Abb. 5.10 Das Metallogel des Systems **120** in DMSO ($c = 135 \text{ mM}$).

Auch dieses Gel wurde auf sein Verhalten in Bezug auf die Schaltbarkeit hin überprüft. Es konnte festgestellt werden, dass auch dieses Gel, genau wie die zwei vorherigen, durch verschiedene Stimuli, wie pH-Änderung, Temperatur oder die Zugabe eines Metallchelators, reversibel zwischen dem Gelzustand und dem Solzustand geschaltet werden kann. Anhand von Rheologie-Messungen und verschiedener Tests konnte festgestellt werden, dass es sich bei diesem Gel jedoch um ein eher schwaches Gel handelt ($G' \approx 200 \text{ Pa}$) welches ein scherverdickendes Verhalten zeigt. Scheinbar ist es in diesem Zusammenhang wichtig, dass mehr Terpyridineinheiten als zwitterionische Einheiten in dem Molekül vorhanden sind um ein sehr stabiles Gel auszubilden.

SUMMARY

6

The aim of this work was to synthesize small monomeric building blocks with orthogonal binding sites which can form reversibly switchable supramolecular polymers. As a basic design principle, we set out to generate Y-shaped building blocks, which offer three binding sites overall. Every monomer therefore has two identical binding sites, as well as another, orthogonal binding site. For the binding sites, we chose to use a self-complementary zwitterion (see figure 5.1) on the one hand, and a terpyridin-ligand on the other hand. Altogether five of these Y-shaped systems could be generated (see figure 5.1) and were compared to each other. As figure 5.1 is shown, four molecules (**66**, und **68-70**) feature two terpyridine-systems and only one zwitterionic unit, respectively. However, the molecule **67** features two zwitterionic units and only one terpyridine-system.

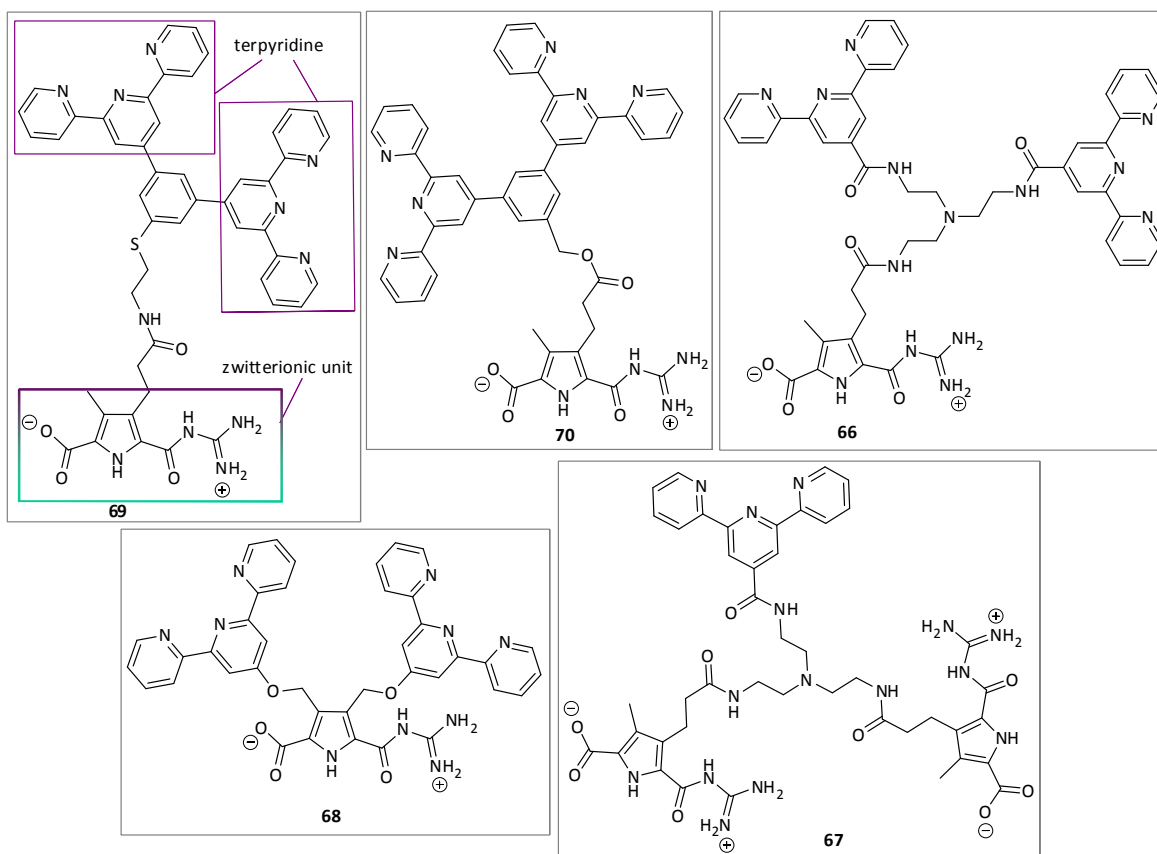


Figure 5.1 Representation of the aim structures **66**, **67**, **68**, **69** and **70**.

First we will take a closer look at the four systems possessing two terpyridine units. Upon addition of iron(II)chloride to the systems **66**, **68**, **69** and **70**, 3D-netlike polymers could be observed. This is true for all systems equally and could be demonstrated by AFM-, HIM- and TEM-measurements.

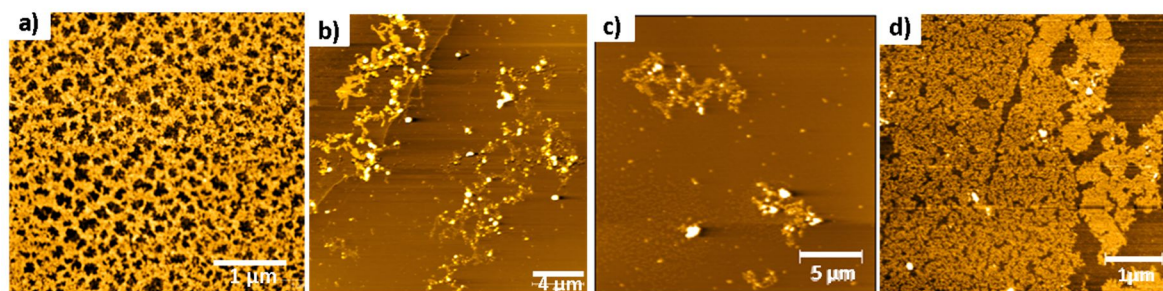


Figure 5.2 AFM images of the 3D-netlike polymers in DMSO, measured on Mica. a) the system **85** (**69** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$, b) the system **91** (**70** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$, c) the system **113** (**68** + FeCl_2), $c = 1 \text{ mM}$ und d) the system **126** (**66** + FeCl_2), $c = 10 \text{ mM}$.

The AFM images show that the systems **85** and **126** possess a branched structure. The polymers span the entire surface area and are thus several micrometers long. Furthermore, the 3D-netlike polymers show a structure which resembles a structure of a natural sponge (see figure 5.2 a+d). In contrast to this, the systems **91** and **113** show also less homogeneous polymer structures nevertheless, these are smaller and less branched (see figure 5.2 b+c). This might be explained by the molecular structures of the systems. The molecules **69** and **66** possess an amide group while

the molecules **70** and **68** feature ester- or ether groups. Presumably, the amide groups lead to additional intermolecular hydrogen bonds thus stabilizing the polymer structure and enabling the formation of larger aggregates.

Furthermore, the systems were analyzed with regard the influence of external stimuli, such as a change of the pH value, removal of the metal, change of the temperature and change of the concentration. Similar results were obtained concerning the change of the pH value and the removal of the metal by the addition of a metal-chelator for all systems, so that only the results of the system **85** will be briefly summarized here. After the addition of acid or base to the 3D-netlike polymer, the branched structures rearrange to give linear aggregates. This is due to the fact that the zwitterionic interaction can no longer take place due to the formation of a cationic or anionic pyrrolunit, respectively. However the metallo-supramolecular interaction between the terpyridine units and the iron(II) remains intact. This could be shown by AFM- and HIM-measurements (see figure 5.3). Readjustment of the pH to pH = 5-7 leads to reformation of the zwitterion and the netlike structure can form again. The system is therefore switchable with regard to the addition of acid, as well as the addition of base.

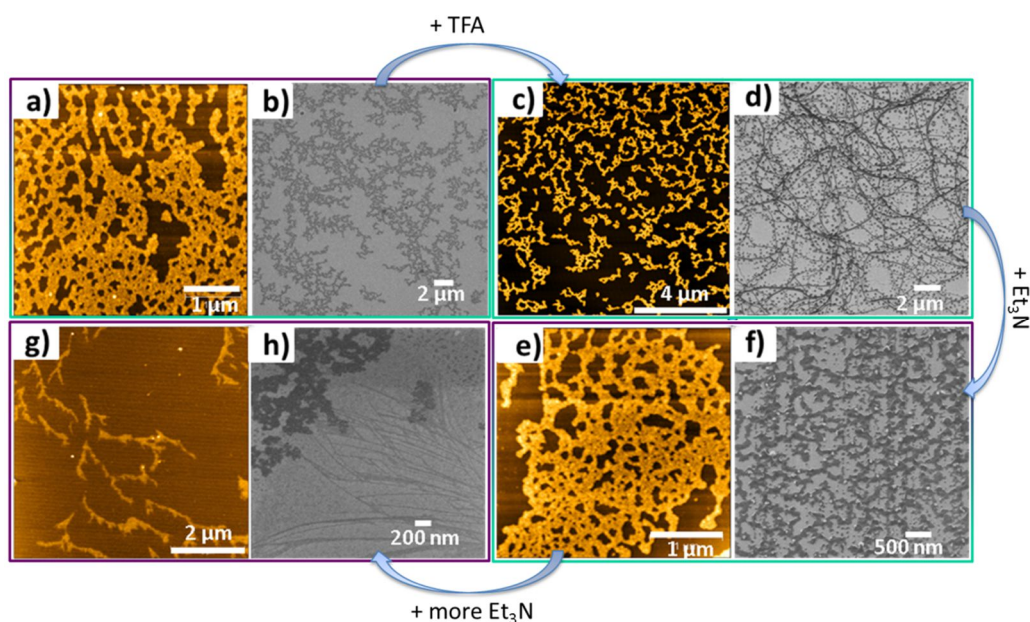


Figure 5.3 Switchability of the system **85**. AFM images in DMSO, a) $c = 0.3 \text{ mM}$, c) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ eq. TFA}$, e) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ eq. TFA} + 10 \text{ eq. Et}_3\text{N}$, g) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ eq. Et}_3\text{N}$ and HIM images in DMSO, b) $c = 0.3 \text{ mM}$, d) $c = 1 \text{ mM} + 10 \text{ eq. TFA}$, f) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ eq. TFA} + 10 \text{ eq. Et}_3\text{N}$, h) $c = 0.3 \text{ mM} + 10 \text{ eq. Et}_3\text{N}$.

Also the system is switchable by addition of a metal-chelator like HEEDTA. The iron(II) can be removed *via* HEEDTA as a competing ligand. The branched structures are broken-up and no polymer structures can be observed. Only small dimers, which occur through the dimerization of the zwitterionic part, are supposed by still present. Re-addition of iron(II) to the system again leads to the formation of the branched 3d-polymers.

Also, the degree of polymerization of supramolecular polymers is depending on the temperature. This was investigated using viscosity measurements. It could be found that rising temperatures

lead to decreased viscosities, probably due to a decrease of the mean degree of association. This is a typical behavior of supramolecular polymers.

Comparison of all four systems with regard to their viscosities at different concentrations shows significant differences. Figure 5.4 shows that the polymers **85** and **126** show the highest relative viscosity. This observation can presumably be explained by the fact that these systems possess at least one amide group which leads to additional intermolecular hydrogen bonds. This results in the formation of larger aggregates, leading to increased overall viscosities.

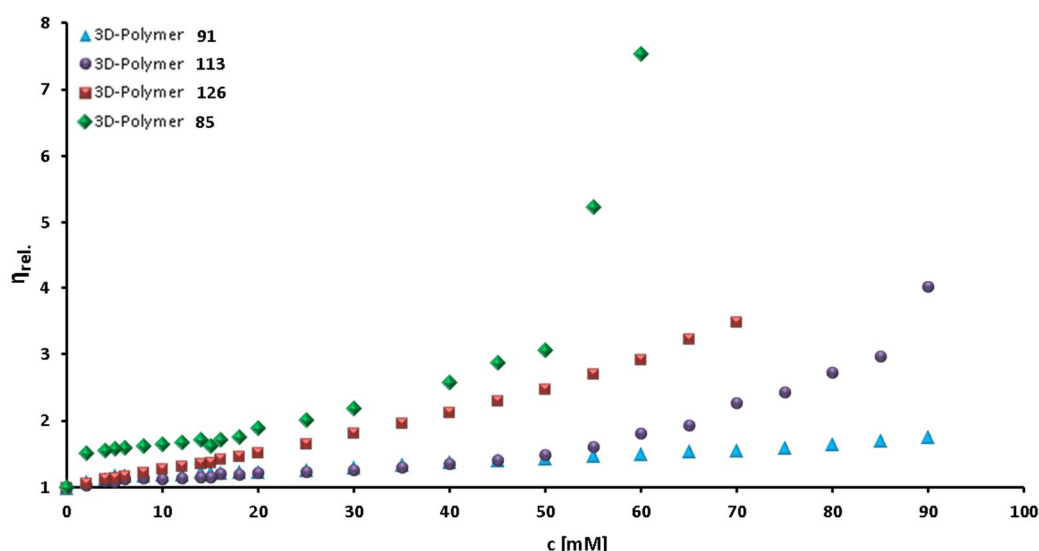


Abb. 5.4 Concentration dependence of the relative viscosity of the branched metallopolymer in DMSO.

A more detailed analysis of the viscosity measurements at different concentrations showed that all systems are subject to a ring-chain polymerization mechanism. Two critical concentrations could be observed for the systems **85** and **91** and for the systems **113** and **126** only one critical concentration could be received in each case. These critical concentrations are in all systems at various concentrations.

Further studies were carried out to find out which aggregates are present in which concentration regime. At low concentrations small cyclic structures can be found. This was pointed out by AFM- and TEM-measurements. For system **85** this is shown in figure 5.5 a + b. DFT calculation and DOSY measurements indicate, that those small aggregates are hexameric containers (see figure 5.5 c). At low concentrations these hexameric containers can be found for the system **85** with a height of 1.6 nm and a width of around 3 nm. However, this could be determined only for this system doubtless. For the other three systems small cyclic aggregates could be observed. The systems **91** and **113** show presumably a similar size of these aggregates, while the system **126** presumably forms larger container structures. Here, a presumed height of about 3 nm and a width of about 5 nm could be calculated based on molecular mechanics calculations.

Presumably, in an intermediate concentration regime larger aggregates are present. At higher concentrations than the branched 3D-polymers are formed.

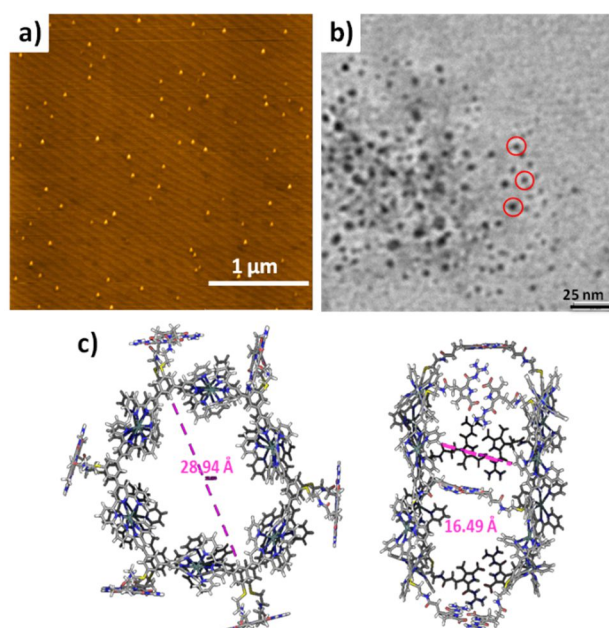


Figure 5.5 a) AFM-image of small cyclic aggregates ($c = 0.1$ mM), b) TEM images of small cyclic aggregates ($c = 0.1$ mM), c) DFT calculation of the molecule.

It can be summarized that the structures **66** and **68-70** are switchable between the monomer, dimer, cyclic containers, linear polymers and 3D-netlike polymers. The switchability is schematically shown in figure 5.6.

After cleavage of the protecting groups of molecule **A**, a small positively or negatively charged monomer (**D** or **F**), depending on whether it is dissolved in acidic or basic medium is obtained. **D** or **F** can reversibly assemble into an ion paired dimer **B** through changes in the pH value (pH = 5-7), or they can form long linear polymers **E** or **G** when metal ions are added to the system. If both stimuli are present, namely the suitable pH range of 5-7 as well as the metal ions, large 3D-netlike polymers **C** can be observed at higher concentrations. At lower concentrations the formation of cyclic hexameric containers (**H**) takes place. All these steps are reversible and a specific switching between the different aggregation states can be performed.

As a comparison to the systems **66** and **68-70**, the system **67** was synthesized, which has two zwitterionic units and one terpyridine unit. A first difference to the previous systems could be observed for the morphology of the pure substances. While the systems **66** and **68-70** were isolated as powders, a foil-like solid could be obtained for **67**. Because **67** possess two zwitterionic units, it is possible that even in absence of metal ions a linear supramolecular polymer is formed. This could be confirmed by AFM-measurements (see figure 5.8 a). The system also follows a the ring-chain-polymerization mechanism, which was confirmed by viscosity measurements. If iron(II) is added to the system, we once again observe 3D-netlike polymers (see figure 5.8 b).

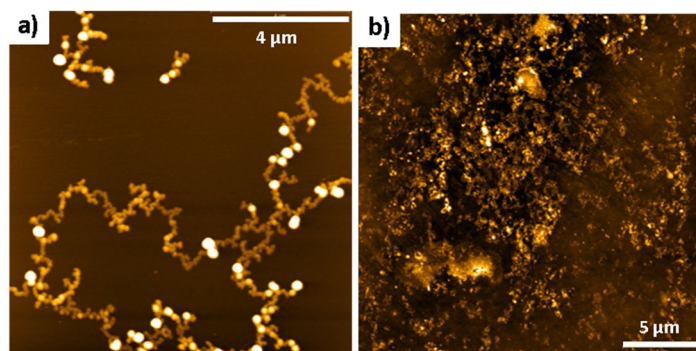


Figure 5.8 a) AFM image of the linear zwitterionic polymer ($c = 2.5$ mM, DMSO) measured on mica, b) AFM image of the 3D-netlike polymer **120** ($c = 1$ mM, DMSO) measured on silicon).

The system **120** was also investigated for its switchability. Different external stimuli, such as a change of the pH value or the addition of a metal-chelator, can be used for a reversible switching. If acid or base is added to the 3D-netlike polymer the zwitterionic interaction is switched off and the molecule is now positively or negatively charged and the branched aggregates could not be observed. Presumably only small dimers were formed through the metal-complexation of the terpyridine unit. Readjustment of the pH to pH = 5-7 the zwitterion is reformed and the netlike structure form again. The system is therefore compared with the addition of acid, as well as the addition of base reversible switchable.

Also the system is switchable by addition of a metal-chelator like HEEDTA. The branched structures are broken-up and large linear polymers, which occur through the dimerization of the zwitterionic parts, can be observed. Re-addition of iron(II) to the system again leads to the formation of the branched 3D-polymers.

Viscosity measurements were also done to obtain closer information about a present polymerization mechanism for this system. It could be found that even this system follows a ring-chain polymerization mechanism. Two critical polymerization concentrations ($c_1 \approx 15$ mM, $c_2 \approx 60$ mM) could be also found with this 3D-polymer. However, at low concentrations no cyclic container structures could be observed.

In general it can be summarized that the system **67**, like the other systems, is switchable between the monomer, linear polymers, dimers and 3D-netlike polymers. Schematically the aggregation behavior of **67** is summarized in figure 5.9. After cleavage of the protecting groups of molecule **A**,

a small positively or negatively charged monomer (**B** or **C**) depending on whether it is dissolved in acidic or basic medium is observed. The monomer **B** or **C** can reversibly assemble into an ion paired linear polymer **F** through changes in the pH value (pH = 5-7), or it can form a small dimer **E** or **D** when metal ions are added to the system. If both stimuli are present, namely the suitable pH range of 5-7 as well as the metal ions, large 3D-netlike polymers **G** can be observed. All these steps are reversible and a specific switching between the different aggregation states can be performed.

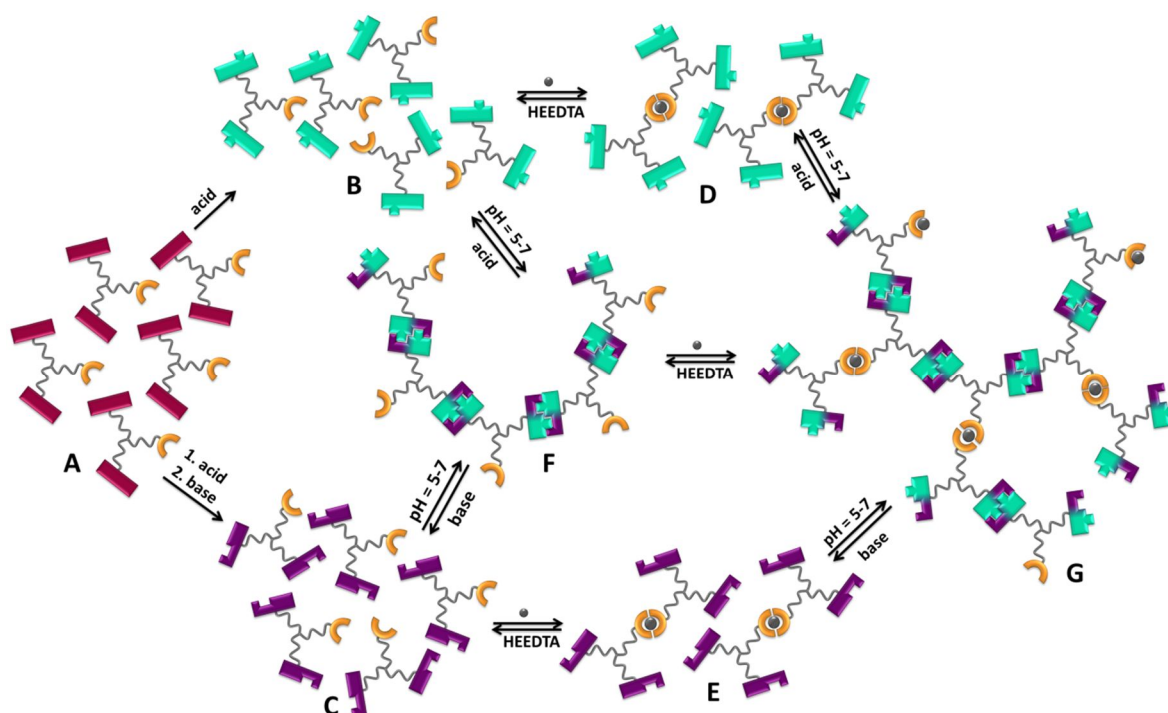


Abb. 5.9 Schematic representation of the reversible switchability of the monomer **67** based on metal-ligand binding and ion pair formation.

Furthermore, the system **120** also forms a metallogel at a concentration of $c = 135 \text{ mM}$ (see figure 5.10).



Figure 5.10 The metallogel of the system **120** in DMSO ($c = 135 \text{ mM}$).

Also this gel was checked for his behavior concerning the switchability. It was found that also this gel, exactly like the two other gels, could be reversibly switched between the gel and the sol state through different stimuli, like the change of the pH, the temperature or the addition of a metal-chelator. Rheological measurements show that this gel is rather a weak gel ($G' \approx 200$ Pa) which shows a shear thickening behavior. Apparently it is important in this context that more terpyridine units exist in the molecule than zwitterionic units to obtain a very stable gel.

EXPERIMENTELLER TEIL

7

7.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE UND ANALYTISCHE METHODEN

Lösemittel und Chemikalien

Die verwendeten technischen Lösemittel wurden vor Gebrauch destilliert. Alle anderen Lösemittel wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung oder Trocknung in der gelieferten Form verwendet. Die folgenden absolutierten Lösemittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen, in der Literatur beschriebenen, Methoden getrocknet und destilliert.^[172] Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mit Natrium und Benzophenon als Indikator unter Rückfluss mehrere Stunden erhitzt und anschließend destilliert. Dichlormethan, *tert*-Butanol und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wurden nach Vortrocknung mit Calciumchlorid, mit Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt (DMF zudem unter vermindertem Druck) und anschließend destilliert. Dimethylsulfoxid wurde über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Methanol, welches für die MPLC verwendet wurde, wurde mit einem ILUDEST MICROPURE Destillationssystem destilliert. Für chromatographische und spektroskopische Untersuchungen wurde hochreines Wasser verwendet, welches mittels eines MicroPure Wasseraufbereitungssystems der Firma TKA aus VE-Wasser erzeugt wurde.

Alle anderen kommerziell (*Alfa Aesar, Acros Organics, Sigma-Aldrich, Merck, Fluka*) erhältlichen Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Schutzgas

Als Schutzgas wurde Argon (99.996 %) von der Firma AIR LIQUID GmbH verwendet, welches vor Gebrauch über eine Trockenleitung aus Orangegel und Calciumchlorid geleitet wurde.

Vakuumpumpen

Es wurden VACUUBRAND Membranpumpen des Typs CVC 3000 verwendet. Für ein höheres Vakuum wurden RC6 VACUUBRAND Hybridpumpen verwendet.

Lyophilisation

Zur Gefriertrocknung wurde die Anlage Alpha 1-4 LD plus der Firma CHRIST in Kombination mit der Hybridpumpe RC6 der Firma VACUUBRAND verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ (40 x 80 mm Platten, Schicht: 0.20 mm), POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (40 x 80 mm Platten, Schicht: 0.2 mm) und AluGRAM RP-18 W/UV₂₅₄ (40 x 80 mm Platten, Schicht: 0.15 mm) DC-Platten der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Die verwendeten Laufmittelgemische sind in Volumenanteilen (v:v) angegeben. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und 366 nm. Nicht UV-aktive Substanzen wurden durch verschiedene Methoden angefärbt: durch Behandlung in einer Iodkammer oder durch das Eintauchen in eine Staining Lösung (40 g Kaliumcarbonat und 6 g Kaliumpermanganat in 600 mL Wasser lösen, dann 5 mL 10 %ige NaOH zugeben).

Säulenchromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie wurde MN-Kieselgel 60M (0.04-0.063 mm, 230-400 mesh) oder MN-Aluminiumoxid, basisch 90, Aktivitätsstufe 1 der Firma MACHEREY-NAGEL als stationäres Füllmaterial einer Flashsäule verwendet. Es wurden verschieden große und dicke Glassäulen verwendet und die Lösemittel sind in Volumenverhältnissen (v:v) angegeben. Das basische Aluminiumoxid wurde von der gekauften Aktivitätsstufe 1 durch Zugabe von 3 % Wasser auf die Aktivitätsstufe 2 deaktiviert.^[173]

Präparative „Medium Performance Liquid Chromatography“ (MPLC)

Die präparative MPLC wurde mittels einer Liquid Chromatography Flash Anlage der Firma AMEN INSTRUMENTS durchgeführt. Die eingesetzten Säulen wurden mit RP 18 Material, YMC Gel ODS-A (12 nm, S-50µm) gepackt. Die Lösemittel sind in Volumenverhältnissen (v:v) angegeben.

Analytische „High Performance Liquid Chromatography“ (HPLC)

Die Reinheitskontrolle erfolgte mittels einer HPLC der Firma DIONEX. Das System besteht aus einer Pumpe P680-HPLC, automatischem Probeninjektor ASI-100 und UV-Detektor 340U. Als Säule wurde eine YMC-Pack ODS-A (150 x 3.0 mm i.d. S-5 µm, 12 nm) typ: AA12S05-1503QT der Firma YMC eingesetzt. Als Lösemittel wurden hochreines Wasser und Lösemittel der Reinheitsstufe „HPLC gradient grade“ eingesetzt. Es wurde eine Flussrate von 0.43 mL/min eingestellt.

Schmelzpunkt (Smp)

Die Schmelzpunkte wurden an einem Melting Point B-450 Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma BÜCHI in offenen Schmelzpunktröhrchen bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

pH-Messung

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde das pH-Meter 766 der Firma KNICK in Kombination mit dem Sensor Minirode der Firma HAMILTON verwendet. Zur Kalibrierung wurden kommerziell erhältliche Pufferlösungen (pH = 4.00 und pH = 7.00) eingesetzt. Zur Einstellung der pH-Werte dienten eine 1.0 M und eine 0.1 M NaOH_(aq)-Lösung als Base und eine 1.0 M und eine 0.1 M HCl_(aq)-Lösung als Säure.

Ultraschallbad

Es wurde ein Sonorex Super RK 510H Ultraschallbad der Firma BANDELIN verwendet.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

- BRUKER DMX 300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz)
- BRUKER DRX 500 (¹H: 500 MHz, ¹³C: 125 MHz)
- BRUKER AVHD600 (¹H: 600 MHz, ¹³C: 150 MHz)

Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die erhaltenen Signale wurden auf das verwendete Lösemittel referenziert (¹H: DMSO-d₆, δ = 2.50, ¹³C: DMSO-d₆, δ = 39.52; ¹H: CDCl₃, δ = 7.26, ¹³C: CDCl₃, δ = 77.16, ¹H: MeOH-d₄, δ = 3.31) und die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) angegeben. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz [Hz] angegeben. Die Aufspaltungen der einzelnen Resonanzsignale sind wie folgt abgekürzt: s = Singulett, bs = breites

Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, ddd = Dublett von Dublett von Dublett, td = Triplett von Dublett.

High Resolution Massenspektrometrie (HR-MS)

- Bruker amaZon SL (ESI)
- Bruker maXis 4G (ESI)
- Bruker autoFlex Speed (MALDI)

Die ESI Proben wurden mit einer Konzentration von 10^{-6} M gemessen. Für die MALDI-Messungen wurden die Proben mit der Matrix (DCTB, DHB, Dithranol oder α -Cyano-4-hydroxymethylsäure)-Lösung im Verhältnis 1:3 (Probe/Matrix) gemischt und dann ein Tropfen (0.5 μ L) auf die Targetplatte aufgegeben.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem JASCO FT-IR 430 Spektrometer mit einem ATR-Aufsatz der Firma PIKE TECHNOLOGIES gemessen. Die Lage der Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und die Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: s = stark, m = mittel, w = weak (= schwach).

UV-Spektroskopie (UV/Vis)

Die UV-Spektren wurden mit einem JASCO UV/Vis V-660-Spektrometer mit einer SAH-769-One drop Platte aufgenommen. Die zugehörige runde Zelle hat einen Strahlengang von 1 mm und ein Probenvolumen von 5 μ L.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Bilder wurden im Semikontakt-Modus mit einem InnovaDrive AFM-Kontroller und einem Innova Rasterkraftmikroskop der Firma VEECO mit N-dotierten Silicon Cantilevern (AC160TS OLYMPUS) aufgenommen. Die scan-Rate lag ca. bei 5 $\mu\text{m/s}$. Die zu messenden Lösungen (6 μ L) wurden für 4 min durch spin-coating (60 rps) auf eine frisch abgezogene Mica-Oberfläche oder Graphit-Oberfläche der Firma PLANO aufgetragen. Die AFM-Daten wurden mit dem Programm Gwyddion 2.20 analysiert.

Viskosimeter

Die Viskosimetriemessungen wurden mit einem Kugelfallviskosimeter Lovis 2000 M der Firma ANTON PAAR durchgeführt. Als Kapillare wurde eine kurze Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1.59 mm verwendet. Die verwendeten Kugeln sind Stahlkugeln mit einer Dichte von 7.70 g/cm^3 . Die Temperatur betrug 25°C , der Winkel 60° und das Probenvolumen 100 μ L.

Rheologie

Die Rheologiemessungen wurden an einem Physica MCR 301 Rheometer von ANTON PAAR durchgeführt. Es wurde ein Platte/Platte-Messsystem (Durchmesser 15 mm) für alle Messungen verwendet. Die Temperatur wurde konstant auf 25 °C gehalten.

Die zu vermessenden Gele wurden allgemein folgendermaßen hergestellt:

In ein Glassvial wurde eine bestimmte Menge des jeweiligen Zwitterions (**69**, **67** oder **66**) eingewogen und DMSO wurde zugefügt. Die Suspension wurde für wenige Minuten auf 120 °C erwärmt und dann für mindestens 5 Stunden bei 60 °C in ein Ultraschallbad gestellt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Anschließend wurde Eisen(II)chlorid (1.1 Äq. bzw. 0.5 Äq) in DMSO gelöst und zu der Zwitterionenlösung gegeben, so dass sich die gewünschte Konzentration ausbildete. Die Lösung wurde dann für wenige Minuten bei 120 °C erwärmt, für mehrere Stunden in ein Ultraschallbad mit 60 °C gestellt, erneut auf 120 °C erwärmt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, so dass sich das Gel ausbilden konnte.

Helium Ionen Microscopy (HIM)

Die HIM-Bilder wurden von Henning Vieker unter der Leitung von PD Dr. Andrey Turchanin vom physikalischen Institut der Universität Bielefeld mit einem CARL ZEISS Orion Plus[®] durchgeführt. Der Helium-Ionen-Strahl wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 34-36 kV bei einem Strom zwischen 0.4-3.3 pA hergestellt. Die dabei entstehenden Sekundärelektronen wurden mit einem EVERHART-THORNTON-Detektor bei 500 V Gitterspannung gesammelt. Die benutzte Blende war 10 µm groß und die Probe wurde um 30 ° gekippt.

Transmission Elektronen Mikroskopie (TEM)

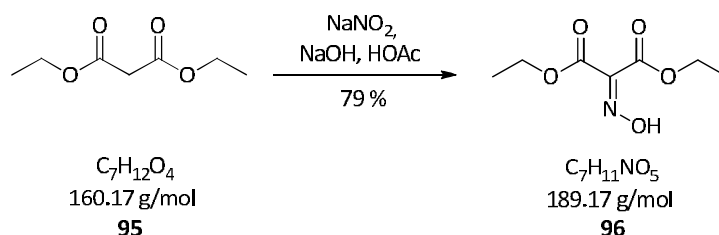
Die TEM-Aufnahmen erfolgten mit einem ZEISS EM 910 Transmissions Elektronen Mikroskop. Ein Tropfen der zu untersuchenden Probenlösung wurde auf ein 400-mesh formvar Kupfergitter, welches mit Kohlenstoff beschichtet war, aufgebracht. Die Probe wurde ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur und über Nacht im Vakuum gelagert.

Molekulare Kraftfeldrechnungen

Die molekularen Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm MacroModel Vers. 9.9 der Firma SCHRÖDINGER MAESTRO durchgeführt. Als Kraftfeld diente OPLS_2005 wobei zusätzlich Wasser als Lösungsmittel mit einbezogen wurde.

7.2 SYNTHESE DES DIBROMIDBAUSTEINS 101

7.2.1 Darstellung von Diethyloximinomalonat **96**^[160]



In einen 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Blasenähler wurde Eisessig (68 mL) mit Natriumhydroxid (8.35 g, 206 mmol, 0.66 Äq.) versetzt. Nach vollständiger Auflösung des Natriumhydroxids wurde Malonsäurediethylester **95** (50.0 g, 313 mmol, 1 Äq.) zur heißen Lösung zugegeben und sofort mit dem Zutropfen von Natriumnitrit (45.8 g, 665 mmol, 2.1 Äq.) in Wasser (63 mL) begonnen. Nach beendeter Zugabe wurde die gelbe Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine eiskalte Lösung aus Natriumhydroxid (20.8 g, 525 mmol) in Wasser (63 mL) zugegeben. Das kalte Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether (250 mL) extrahiert und die organische Phase mit Wasser (250 mL) versetzt. Zur Neutralisation wurde so viel Natriumhydrogencarbonat zugegeben bis die Lösung gesättigt war. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 x 125 mL) gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt Verbindung **96** (46.4 g, 245 mmol, 79 %) als klare, leicht viskose Flüssigkeit.

R_f 0.60 (SiO₂, Cyclohexan/ Ethylacetat 1:1)

Smp. -

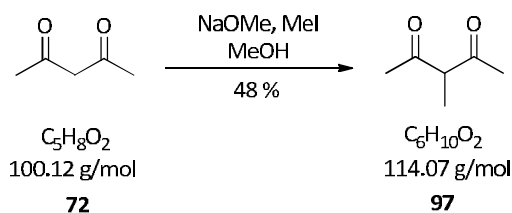
Da die Auflösung am 300 MHz NMR-Gerätes nicht groß genug ist, überlagern sich die beiden Quartetts der Ethylester-CH₂-Gruppen zu einem Multiplett.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.33 (t, 3H, ³J = 7.15 Hz, Ethylester-CH₃), 1.36 (t, 3H, ³J = 7.15 Hz, Ethylester-CH₃), 4.37 (m, 4H, Ethylester-CH₂), 10.61 (s, 1H, N-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 13.66, 13.72 (CH₃), 62.38, 62.61 (CH₂), 143.99 (C=N), 160.05, 160.59 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 212.0539 (berechnet für [C₇H₁₁NO₅Na]⁺: 212.0529); m/z = 190.0712 (berechnet für [C₇H₁₂NO₅]⁺: 190.0710).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 333 [v], 2986 [m], 2938 [w], 2899 [w], 1720 [s], 1630 [w], 1253 [s], 1090 [s], 1014 [s].

7.2.2 Darstellung von 3-Methyl-2,4-pentandion **97**^[161]

In 300 mL wasserfreiem Methanol wurde Natrium (16.0 g, 0.69 mol, 0.88 Äq.) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Acetylacetone **72** (80.0 mL, 78.2 g, 0.78 mol, 1 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde innerhalb von 1 Stunde Methyljodid (40 mL, 91.2 g, 0.64 mol, 0.82 Äq.) zugetropft und 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde das Methanol im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand unter Normaldruck fraktionierend destilliert. Man erhielt so 3-Methyl-2,4-pentandion **97** als ein leicht gelbliches Öl (34.9 g, 0.31 mol, 48 %).

R_f 0.63 (SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1)

Sdp. 160 °C

*Da das Diketon **97** aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie partiell als Enol vorliegt, ist im NMR ein doppelter Signalsatz zu beobachten.*

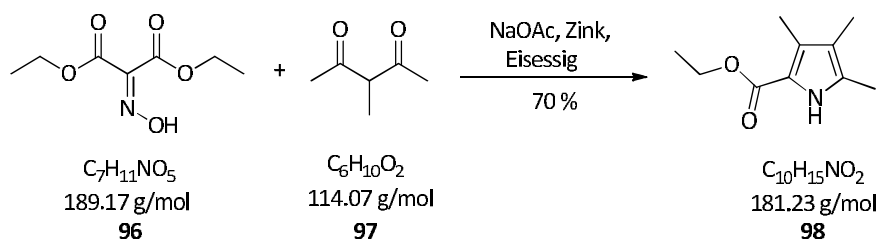
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.30 (d, 3H, ³J = 7.14 Hz, Methyl-CH₃), 1.81 (s, 3H, Enol-CH₃), 2.09 (s, 6H, Enol-CH₃), 2.17 (s, 6H, Methyl-CH₃), 3.64 (q, 1H, ³J = 7.09 Hz, CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 12.19, 12.54, 20.87, 22.99, 25.72, 28.37 (CH₃), 61.40 (CH), 104.53 (C_q), 190.09, 204.80 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 137.0403 (berechnet für [C₆H₁₀O₂Na]⁺: 137.0573).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2987 [m], 2942 [m], 2878 [w], 1698 [s], 1419 [m], 1357 [s].

7.2.3 Darstellung von 3,4,5-Trimethyl-1*H*-pyrrol-2-carbonsäureethylester **98**^[160]



Eine Lösung aus Eisessig (110 mL), wasserfreiem Natriumacetat (27.7 g, 338 mmol), Diethyloximinomalonat **96** (23.0 g, 122 mmol, 1 Äq.) und 3-Methylpentan-2,4-dion **97** (12.6 g, 110 mmol, 0.9 Äq.) wurde auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde Zinkstaub (24.4 g, 324 mmol) in kleinen Portionen zugegeben, so dass die Temperatur nicht über 100 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zur Fällung des Rohproduktes wurde die noch heiße Lösung auf Eiswasser (110 mL) gegossen und über Nacht bei 0 °C gelagert. Das kristalline Produkt wurde abfiltriert, in heißem Ethanol (140 mL) gelöst, erneut filtriert und anschließend mit Wasser ausgefällt, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Nach filtrieren erhielt man die Pyrrolverbindung **98** (14.0 g, 77.0 mol, 70 %) als weißen, kristallinen Feststoff.

R_f 0.52 (SiO₂, Dichlormethan/Ethylacetat 9:1)

Smp. 127 °C

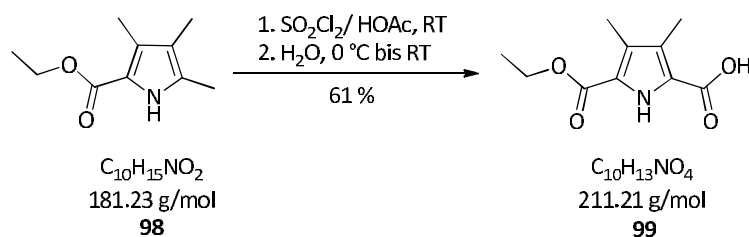
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.26 (t, 3H, ³J = 7.02 Hz, Ethylester-CH₃), 1.83 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.10 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.14 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 4.17 (q, ³J = 7.09 Hz, 2H, Ethylester-CH₂), 10.96 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.39, 10.43, 10.71, 14.42 (CH₃), 58.52 (CH₂), 115.56, 115.61, 125.92, 130.01 (C_q), 160.75 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 204.1026 (berechnet für [C₁₀H₁₅NO₂Na]⁺: 204.0995); m/z = 190.0712 (berechnet für [C₁₀H₁₆NO₂]⁺: 190.0710).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3287 [s], 2982 [w], 2914 [m], 2863 [w], 1662 [s], 1501 [m], 1475 [m], 1439 [s], 1374 [m], 1270 [s], 1223 [m], 1174 [m], 1120 [m], 1024 [m], 769 [s], 748 [s].

7.2.4 Darstellung von 3,4-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2,5-dicarbonsäuremonoethylester **99**^[160]

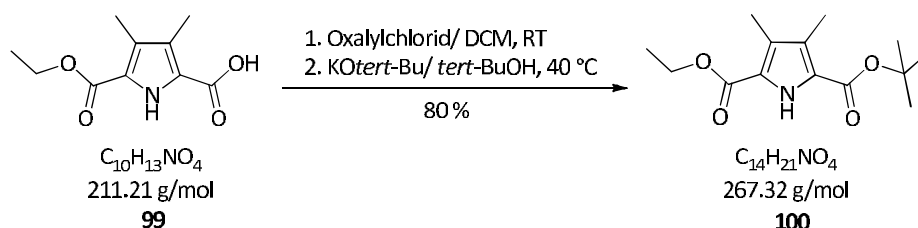


Zu einer Lösung des Pyrrol-2-carbonsäureethylesters **98** (5.00 g, 27.6 mmol, 1 Äq.) in Eisessig (29 mL) wurde innerhalb von 2 Stunden unter Argonatmosphäre eine Lösung aus Sulfurylchlorid (6.70 mL, 82.9 mmol, 3 Äq.) in Eisessig (3.20 mL) zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde dabei durch ein Wasserbad zwischen 15 und 20 °C gehalten. Anschließend wurde weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Wasser (17 mL) unter Eisbadkühlung vorsichtig hydrolysiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zur Fällung des Rohproduktes wurde Eiswasser (29 mL) zugegeben, der entstehende Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (3 x 26 mL) gewaschen. Das braune Rohprodukt wurde in einer eiskalten Lösung aus Natriumhydroxid (1.60 g, 0.04 mol) in Wasser (264 mL) suspendiert und mit Dichlormethan (7 x 130 mL) extrahiert. Nachdem die wässrige Phase mit konz. Salzsäure unter Eisbadkühlung auf pH = 2 angesäuert wurde, wurde der erhaltene leicht rosafarbene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (3 x 53 mL) nachgewaschen. Man erhielt 3,4-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2,5-dicarbonsäuremonoethylester **99** als leicht rosafarbenes kristallines Pulver (3.41 g, 16.2 mmol, 61 %).

R_f	0.46 (SiO ₂ , Dichlormethan/ Methanol 15:1 + 1 % Essigsäure)
Smp.	233 °C (Zersetzung)
¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 1.29 (t, ³ J = 7.08 Hz, 3H, Ethylester-CH ₃), 2.18 (s, 6H, 2 x Pyrrol-CH ₃), 4.23 (q, ³ J = 7.09 Hz, 2H, Ethylester-CH ₂), 11.36 (s, 1H, Pyrrol-NH), 12.74 (s, 1H, CO ₂ H).
¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 9.83, 9.85, 14.14 (CH ₃), 59.77 (CH ₂), 121.28, 122.52, 125.52, 125.87 (C _q), 160.46, 162.01 (C=O).
HR-MS	(ESI pos.) m/z = 234.0782 (berechnet für [C ₁₀ H ₁₃ NO ₄ Na] ⁺ : 234.0737); m/z = 212.0964 (berechnet für [C ₁₀ H ₁₄ NO ₄] ⁺ : 212.0917).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3298 [s], 2987 [w], 1694 [s], 1654 [s], 1543 [m], 1563 [m], 1474 [m], 1276 [s], 1243 [s], 1210 [m], 1151 [s], 1081 [m], 783 [m].

7.2.5 Darstellung von 3,4-Dimethyl-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäure-2-tert-butylester-5-ethylester

100^[153]



Zu einer Suspension aus der Pyrrolsäure **99** (3.00 g, 14.2 mmol, 1 Äq.) in trockenem Dichlormethan (28 mL) und wenigen Tropfen trockenem DMF wurde langsam eine Lösung aus Oxalylchlorid (3.8 mL, 82.7 mmol, 5.8 Äq.) in trockenem Dichlormethan (7 mL) zugetropft und das Gemisch anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene tiefrote Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Feststoff in trockenem *tert*-Butanol (52 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 °C erwärmt, portionsweise mit Kalium-*tert*-butanolat (2.81 g, 25.1 mmol, 1.8 Äq.) versetzt und weitere 25 Minuten bei 40 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der bräunliche Feststoff in Dichlormethan (70 mL) gelöst und mit 1 M Natriumhydrogensulfat-Lösung (1 x 35 mL), ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 x 35 mL) und Wasser (1 x 35 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Hexan/Ethylacetat 9:1 + 1 % Triethylamin). Man erhielt Verbindung **100** als farbloses Öl (3.04 g, 11.4 mmol, 80 %), welches mit der Zeit zu einem weißen Feststoff wurde.

R_f 0.31 (SiO₂, Hexan/Ethylacetat 9:1 + 1 % Triethylamin)

Smp. 69-70 °C

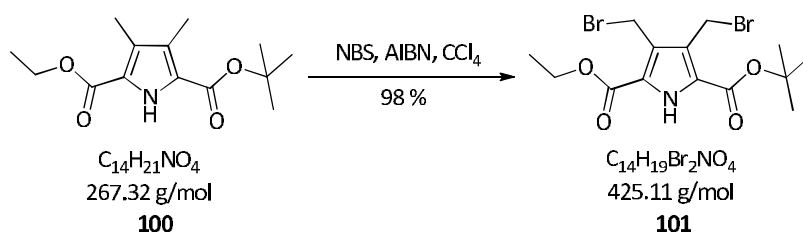
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.37 (t, ³J = 7.10 Hz, 3H, Ethylester-CH₃), 1.57 (s, 9H, ^tBu), 2.23 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.25 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 4.33 (q, 2H, ³J = 7.13 Hz, Ethylester-CH₂), 9.23 (s, 1H, Pyrrol-NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 9.94, 9.96, 14.31, 28.28 (CH₃), 60.32 (CH₂), 81.43, 120.96, 122.85, 126.10, 126.96 (C_q), 160.45, 161.02 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 290.1313 (berechnet für [C₁₄H₂₁NO₄Na]⁺: 290.1363).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3479 [s], 2985 [m], 2938 [m], 1700 [s], 1573 [m], 1507 [m], 1475 [m], 1392 [m], 1364 [m], 1267 [m], 1243 [s], 1161 [s], 1137 [s], 1074 [s], 778 [s].

7.2.6 Darstellung von 3,4-Bisbromomethyl-1*H*-pyrrol-2,5-dicarbonsäure-2-*tert*-butylester-5-ethylester **101**^[153]



Eine Mischung des Diesters **100** (3.04 g, 11.4 mmol, 1 Äq.), *N*-Bromsuccinimid (4.05 g, 22.7 mmol, 2 Äq.) und einer Spatelspitze AIBN in Tetrachlorkohlenstoff p.a. (86 mL) wurde für 3.5 Stunden refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 0 °C abgekühlt und der auf der Oberfläche schwimmende Feststoff abfiltriert, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und das vereinigte Filtrat bis zur Trockene eingengt. Man erhielt den Dibromidbaustein **101** als gelbes Öl (4.74 g, 11.1 mmol, 98 %), welches mit der Zeit zu einem gelben Feststoff wurde.

R_f 0.33 (SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat 9:1)

Smp. 202 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.41 (t, ³J = 7.15 Hz, 3H, Ethylester-CH₃), 1.62 (s, 9H, ^tBu), 4.41 (q, ³J = 7.14 Hz, 2H, Ethylester-CH₂), 4.81 (s, 2H, Br-CH₂), 4.84 (s, 2H, Br-CH₂), 9.59 (s, 1H, Pyrrol-NH).

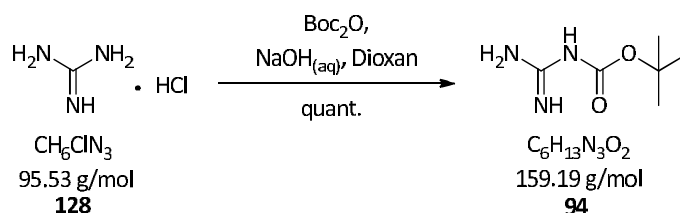
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 13.93 (CH₃), 21.95, 23.01 (CH₂), 27.67 (CH₃), 60.58 (CH₂), 82.08, 122.61, 123.95, 125.51, 125.87 (C_q), 159.29, 160.80 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 447.9459 (berechnet für [C₁₄H₁₉Br₂NO₄Na]⁺: 447.9553).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3260 [m], 3174 [m, br.], 2985 [m], 1696 [s], 1661 [s], 1560 [m], 1467 [m], 1440 [m], 1402 [m], 1368 [m], 1282 [s], 1174 [m], 1234 [s], 1182 [s], 773 [m].

7.3 SYNTHESE DES TRIESTERS 59

7.3.1 Darstellung von Boc-Guanidin **94**^[174]



Guanidin-Hydrochlorid **128** (26.3 g, 275 mmol, 5 Äq.) und Natriumhydroxid (12.0 g, 0.30 mol, 5 Äq.) wurden in Wasser (50 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von Di-*tert*-butylcarbonat (12.0 g, 55.0 mmol, 1 Äq.) in Dioxan (100 mL) über einen Zeitraum von 8 Stunden mittels eines Präzisionstropftrichters bei 0 °C zugetropft. Anschließend wurde die Mischung für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt Boc-Guanidin **94** (8.68 g, 54.0 mmol, 99 %) als einen weißen, kristallinen Feststoff.

R_f 0.30 (SiO₂, Dichlormethan/Methanol 5:1 + 1 % Triethylamin)

Smp. 182 °C

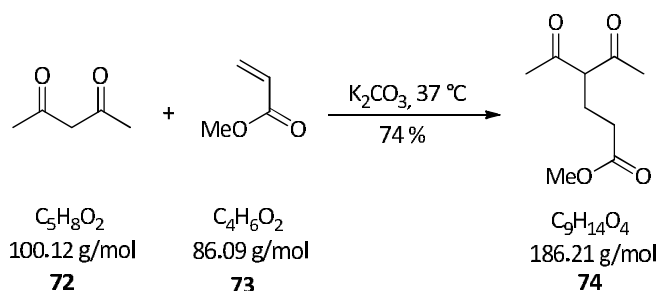
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.33 (s, 9H, *t*Bu), 7.14 (br. s, 4H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 28.16 (CH₃), 75.54 (C_q), 162.74, 163.11 (C=O, C=N).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 160.1094 (berechnet für [C₆H₁₄N₃O₂]⁺: 160.1081).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3400 [w], 3312 [w], 3149 [w, br.], 2974 [w], 2931 [w], 1653 [s], 1598 [s], 1439 [s], 1533 [s], 1364 [m], 1308 [s], 1174 [m], 1137 [s], 1063 [s], 873 [m], 805 [s].

7.3.2 Darstellung von Methyl-4-acetyl-5-oxohexanoat **74**^[138]



Acrylsäuremethylester **73** (15.1 g, 151 mmol, 1 Äq.), Acetylacetone **72** (56.0 g, 559 mmol, 3.7 Äq.) und K_2CO_3 (23.0 g, 0.16 mmol) wurden mit einem KPG-Rührer für 24 Stunden bei 37 °C gerührt. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, mit Chloroform (3 x 100 mL) gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Nach einer fraktionierten Destillation konnte **74** als gelbliches Öl (20.8 g, 112 mmol, 74 %) erhalten werden.

R_f 0.67 (SiO₂, Cyclohexan/ Ethylacetat 1:1)

Sdp. 109 °C bei 1.1 mbar

*Da das β-Diketon **74** aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie partiell als 4-Hydroxy-Ket-3-en vorliegt, ist im NMR ein doppelter Signalsatz zu beobachten.*

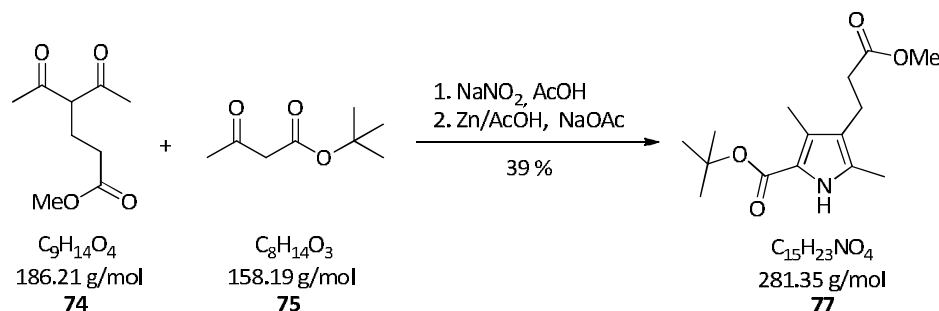
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.08-2.15 (m, 6H, Enol-CH₃), 2.19 (s, 6H, 2 x CH₃), 2.30 (t, ³J = 7.10 Hz, 2H, CH₂), 2.36-2.42 (m, 1H, CH₂), 2.56-2.62 (m, 1H, CH₂), 3.67 (s, 3H, CO₂-CH₃), 3.68 (s, 1H, Enol-OH), 3.73 (t, ³J = 6.96 Hz, 1H, CO₂-CH-CO₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 22.78 (CH₃), 22.83 (CH₂), 23.00 (CH₃), 29.21 (CH₂), 31.29, 34.58 (CH₃), 51.69 (CH₂), 67.07 (CH), 108.59, 172.89, 172.95, 191.27, 203.66 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 209.0723 (berechnet für [C₉H₁₄O₄Na]⁺: 209.0784); m/z = 187.0848 (berechnet für [C₉H₁₅O₄]⁺: 187.0965).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954 [w], 1730 [s], 1698 [s], 1662 [s], 1595 [m, br.], 1435 [m], 1358 [m], 1249 [m], 1152 [s], 986 [m].

7.3.3 Darstellung von 4-(2-Methoxycarbonyl-ethyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-carbonsäure-*tert*-butylester **77**^[138]



tert-Butylacetoacetat **75** (17.3 g, 109 mmol, 1 Äq.) wurde in Essigsäure (31 mL) gelöst und auf 5 °C gekühlt. Eine Lösung von Natriumnitrit (7.39 g, 109 mmol, 1 Äq.) in Wasser (26 mL) wurde langsam zugetropft und die Lösung 4 Stunden bei 5 °C gerührt. Die komplette Umsetzung wurde durch vergleichende DC nachgewiesen (SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat 4:1, R_f = 0.18). Diese Lösung wurde vorsichtig in kleinen Portionen zu einer Suspension von **74** (20.1 g, 108 mmol, 1 Äq.), Natriumacetat (22.2 g, 270 mmol, 2.5 Äq.) und Zink (22.2 g, 336 mmol, 3 Äq.) in Essigsäure (41 mL) gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die Suspension nicht wärmer als 100 °C wurde. Weiteres Zink (22.2 g, 336 mmol, 3 Äq.) wurde in kleinen Portionen zugegeben und die Suspension wurde 18 Stunden bei 65 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es auf Eiswasser (400 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (900 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Ethanol gelöst, durch Filtration von Zinkresten befreit und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Diethylether wurde **77** (12.0 g, 42.7 mmol, 39 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f 0.27 (SiO₂, Hexan/Ethylacetat 4:1)

Smp. 116 °C

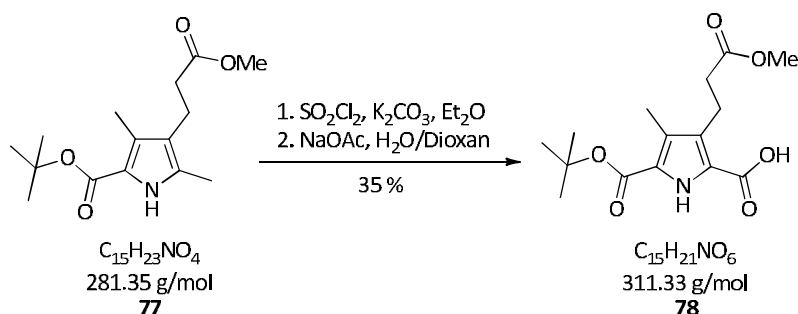
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.49 (s, 9H, ^{*t*}Bu), 2.10 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.12 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.37 (t, ³J = 7.52 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.55 (t, ³J = 7.52 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂), 3.56 (s, 3H, CO₂CH₃), 10.83 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 10.28, 10.63 (CH₃), 19.11 (CH₂), 28.16 (CH₃), 34.48 (CH₂), 51.12 (CH₃), 78.73, 117.18, 118.75, 124.73, 129.71 (C_q), 160.49, 172.76 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 304.1554 (berechnet für [C₁₅H₂₃NO₄Na]⁺: 304.1519); *m/z* = 282.1733 (berechnet für [C₁₅H₂₄NO₄]⁺: 282.1700).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3362 [s], 2994 [w], 2949 [w], 1718 [s], 1669 [s], 1433 [m], 1269 [s], 1154 [s], 1091 [s], 873 [m], 774 [m].

7.3.4 Darstellung von 3-(2-Methoxycarbonyl-ethyl)-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäure 5-*tert*-butylester **78**



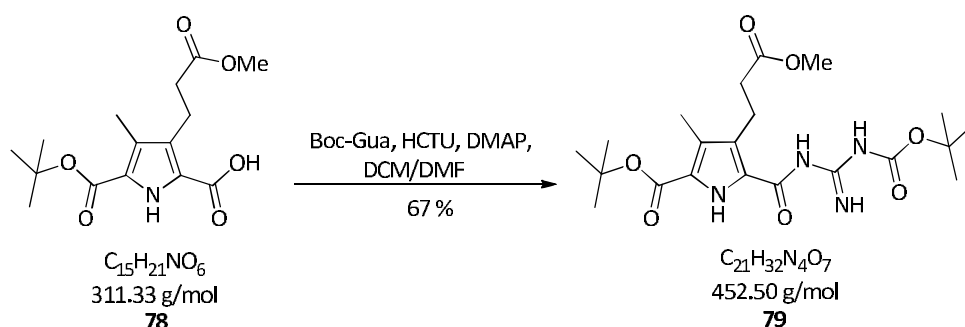
Kaliumcarbonat (4.00 g, 28.9 mmol, 4 Äq.) wurde in eine Rückflussapparatur eingewogen und unter Rühren sorgfältig ausgeheizt. Unter Argon wurden der Ester **77** (2.00 g, 7.11 mmol, 1 Äq.) und Kaliumcarbonat in trockenem Diethylether (50 mL) suspendiert und auf -15 °C gekühlt. Die Apparatur wurde mit Alufolie abgedunkelt und Sulfurylchlorid (2.33 mL, 24.9 mmol, 3.5 Äq.) wurde mit Hilfe einer Spritze langsam bei einer Temperatur von -20 °C bis -10 °C zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Suspension wurde im Vakuum bis auf wenige mL eingengt und der erhaltene ölige Rückstand sofort mit einer Lösung aus Natriumacetat (5.00 g, 60.9 mmol) in einem Dioxan-Wasser-Gemisch (50 mL / 50 mL) hydrolysiert. Die Lösung wurde 2 Stunden bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vorsichtig mit halbkonz. HCl auf pH = 2 angesäuert und sofort mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit halbgas. NaHCO₃-Lösung (3 x 50 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (5 x 50 mL) extrahiert. Die Fraktionen wurden einzeln im Eisbad gekühlt und mit halbkonz. HCl unter Rühren auf pH = 1 angesäuert. Die entstandenen weißen Niederschläge wurden abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Gefriertrocknung konnte die Säure **78** (0.78 g, 2.50 mmol, 35 %) als weißer Feststoff erhalten werden.

R_f 0.62 (SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure)

Smp. 233 °C (Zersetzung)

¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 1.52 (s, 9H, ^{<i>t</i>} Bu), 2.17 (s, 3H, Pyrrol-CH ₃), 2.44 (t, ³ J = 8.13 Hz, 3H, Pyrrol-CH ₂ -CH ₂), 2.90 (t, ³ J = 8.13 Hz, 3H, Pyrrol-CH ₂), 3.57 (s, 3H, CO ₂ CH ₃), 11.29 (s, 1H, NH), 12.81 (s, 1H, CO ₂ H).
¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 9.58 (CH ₃), 19.65 (CH ₂), 27.87 (CH ₃), 34.19 (CH ₂), 51.11 (CH ₃), 80.51, 121.88, 122.61, 124.91, 128.39 (C _q), 159.82, 161.58, 172.59 (C=O).
HR-MS	(ESI pos.) m/z = 334.1269 (berechnet für [C ₁₅ H ₂₁ NO ₆ Na] ⁺ : 334.1261); m/z = 312.1443 (berechnet für [C ₁₅ H ₂₂ NO ₆] ⁺ : 312.1442).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3473 [m], 3336 [m], 2975 [m], 1735 [s], 1715 [s], 1693 [s], 1657 [s], 1564 [m], 1468 [m], 1394 [m], 1274 [s], 1146 [s], 1073 [m], 845 [m], 781 [m].

7.3.5 Darstellung von *tert*-Butyl-5-(*Boc*-guanidinocarbonyl)-4-(2-(methoxy-carbonyl)ethyl)-3-methyl-1*H*-pyrrol-2-carboxylat **79**^[108]



Die Carbonsäure **78** (1.50 g, 5.65 mmol, 1 Äq.), Boc-Guanidin (1.06 g, 6.66 mmol, 1.2 Äq.), HCTU (2.76 g, 6.66 mmol, 1.2 Äq.) und DMAP (1.42 g, 11.7 mmol, 2.1 Äq.) wurden in trockenem DCM/DMF (60 mL/ 12 mL) gelöst und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt, die Lösung mit Wasser (15 mL) versetzt und mit Diethylether (4 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) konnte das gewünschte Produkt **79** als weißer Feststoff (1.68 g, 3.71 mmol, 67 %) erhalten werden.

R_f 0.23 (SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 4:1)

Smp. 86 °C

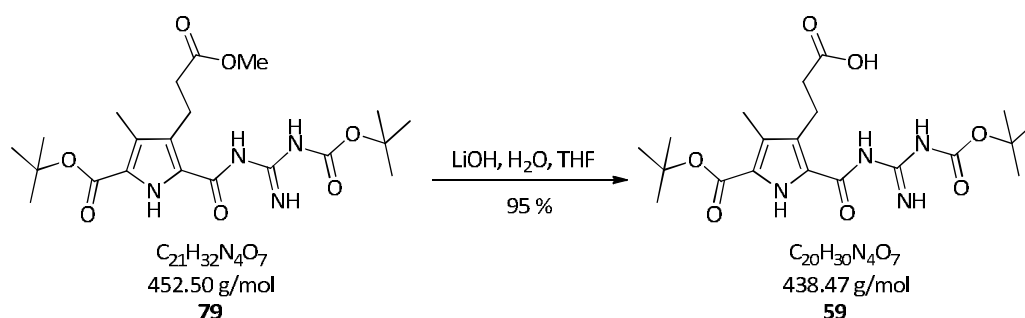
¹H-NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 1.48 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 2.17 (s, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.44 (t, ³J = 7.50 Hz, 2H, Pyrrol- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.96 (t, ³J = 7.72 Hz, 2H, Pyrrol- CH_2), 3.57 (s, 3H, Methylester- CH_3), 8.47 (s, 1H, NH), 9.41 (s, 1H, NH), 10.11 (s, 1H, NH), 10.57 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 9.67 (CH_3), 19.70 (CH_2), 27.67, 27.93 (CH_3), 34.19 (CH_2), 51.10 (CH_3), 80.71, 80.84, 125.22 (C_q), 159.84, 160.13, 172.91 (C=O , C=N).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 475.2156 (berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_7\text{Na}]^+$: 475.2163); m/z = 453.2354 (berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_7]^+$: 453.2344).

FT-IR $\hat{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400 [w, br.], 3273 [w, br.], 2978 [w], 1726 [m], 1694 [m], 1632 [s], 1527 [m], 1454 [m], 1367 [m], 1294 [m], 1233 [s], 1139 [s], 837 [m], 751 [m].

7.3.6 Darstellung von *tert*-Butyl-5-(*Boc*-guanidinocarbonyl)-4-(2-carboxyethyl)-3-methyl-1*H*-pyrrol-2-carboxylat **59**^[131]



Zu einer Lösung des Pyrrolbausteins **79** (1.10 g, 2.43 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (20 mL) wurde Lithiumhydroxid (232 mg, 9.70 mmol, 4 Äq.) gelöst in dest. Wasser (5.8 mL) zugegeben und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Wasser (4 mL) verdünnt und die Lösung mit 5 %iger HCl neutralisiert. Die Lösung wurde sofort mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, konnte der Triester **59** (1.01 g, 2.30 mmol, 95 %) als weißer Feststoff erhalten werden.

R_f 0.46 (SiO₂, Dichlormethan/Methanol 12:1)

Smp. 184 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.48 (s, 9H, *t*Bu), 1.53 (s, 9H, *t*Bu), 2.18 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.38 (t, ³J = 7.77 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.93 (t, ³J = 7.84 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂), 8.51 (s, 1H, NH), 9.39 (s, 1H, NH), 10.33 (s, 1H, NH), 11.58 (s, 1H, NH).

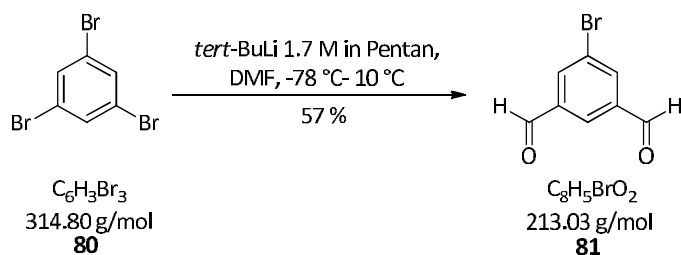
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.75 (CH₃), 19.78 (CH₂), 27.69, 27.95 (CH₃), 34.58 (CH₂), 80.71, 81.46, 120.64, 125.26, 125.47, 128.04 (C_q), 157.87, 159.80, 160.17, 173.83 (C=O, C=N), 174.13 (COOH).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 461.1998 (berechnet für [C₂₀H₃₀N₄O₇Na]⁺: 461.2007); *m/z* = 439.2193 (berechnet für [C₂₀H₃₁N₄O₇]⁺: 439.2187).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3361 [w], 3307 [w], 2973 [w], 2924 [w], 1683 [s], 1630 [m], 1571 [m], 1441 [m], 1368 [m], 1269 [s], 1130 [s], 839 [m], 755 [m].

7.4 SYNTHESE DES ZIELMOLEKÜLS 69

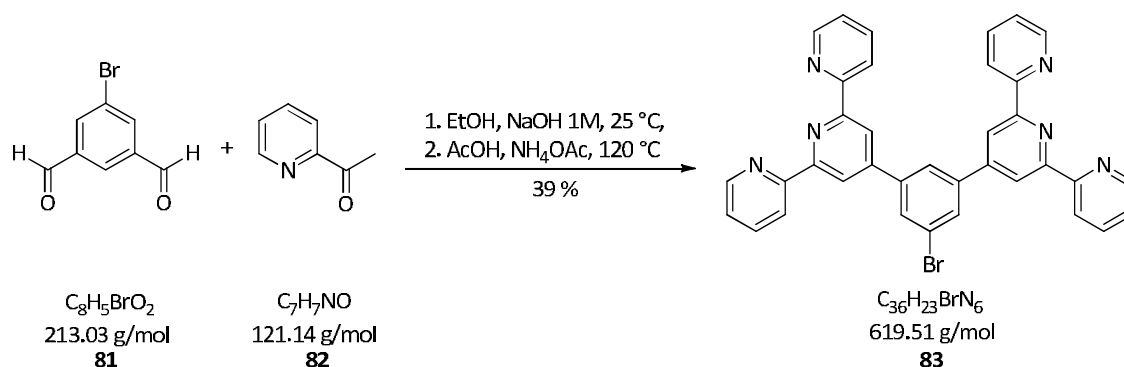
7.4.1 Darstellung von 3,5-Diformylbromobenzen **81**^[139]



Zu einer Suspension aus 1,3,5-Tribromobenzen **80** (6.00 g, 19.1 mmol, 1 Äq.) in trockenem Diethylether (200 mL) wurde *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 50 mL, 85.9 mmol, 4.5 Äq.) unter Argonatmosphäre bei -78 °C langsam zugetropft, so dass die Temperatur nicht steigt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung für 1 Stunden bei -78 °C gerührt und DMF (4.40 mL, 57.0 mmol, 3 Äq.) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde nun langsam unter Rühren auf 10 °C erwärmt und es wurde vorsichtig eine wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (100 mL) zugegeben. Das so entstandene 2-Phasen-Gemisch wurde mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 100 mL) und Wasser (1 x 100 mL) gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, Dichlormethan/Hexan 1:1) konnte das 3,5-Diformylbromobenzen **81** (2.33 g, 10.9 mmol, 57 %) als ein weißer Feststoff erhalten werden.

R_f	0.28 (SiO ₂ , Dichlormethan/Hexan 1:1)
Smp.	132 °C
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 8.26 (d, ⁴ J = 1.38 Hz, 2H, H ^{2,6}), 8.30 (t, ⁴ J = 1.45 Hz, 1H, H ⁴), 10.06 (s, 2H, CHO).
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 124.38 (C _q), 129.21, 137.17 (CH), 138.44 (C _q), 189.46 (CHO).
MS	(ESI neg.) m/z = 210.92 (berechnet für [C ₈ H ₄ BrO ₂] ⁻ : 210.94).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3361 [v], 3061 [s], 2854 [m], 2744 [w], 1684 [s], 1588 [m], 1102 [m], 880 [s].

7.4.2 Darstellung von 3,5-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-1-bromobenzen **83**



3,5-Diformylbromobenzen **81** (1.00 g, 4.69 mmol, 1 Äq.) wurde in Ethanol (95 mL) suspendiert, 2-Acetylpyridin **82** (3.58 g, 3.31 mL, 29.6 mmol, 6.3 Äq.) wurde zugegeben und nach 10 min wurde eine Natriumhydroxid-Lösung (1 M, 15 mL) beigemischt. Nachdem die dunkelrote Lösung 20 Stunden bei 25 °C gerührt wurde, wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, so dass ein rotes Öl zurückblieb, welches im Hochvakuum getrocknet wurde. Der so erhaltene braune Feststoff wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und mit Wasser (3 x 80 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum eingeeengt, so dass ein dunkelroter Feststoff entstand. Zu diesem wurden Ammoniumacetat (30 g) und Eisessig (95 mL) gegeben und die Mischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde abgekühlt und mit einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Der entstandene braun-beige Feststoff wurde filtriert und mit heißem Ethanol gewaschen. Die Bisterpyridinverbindung **83** (1.21 g, 1.95 mmol, 39 %) konnte als beiger Feststoff gewonnen werden.

R_f 0.60 (Alox, Cyclohexan/Ethylacetat 3:6)

Smp. 282-285 °C

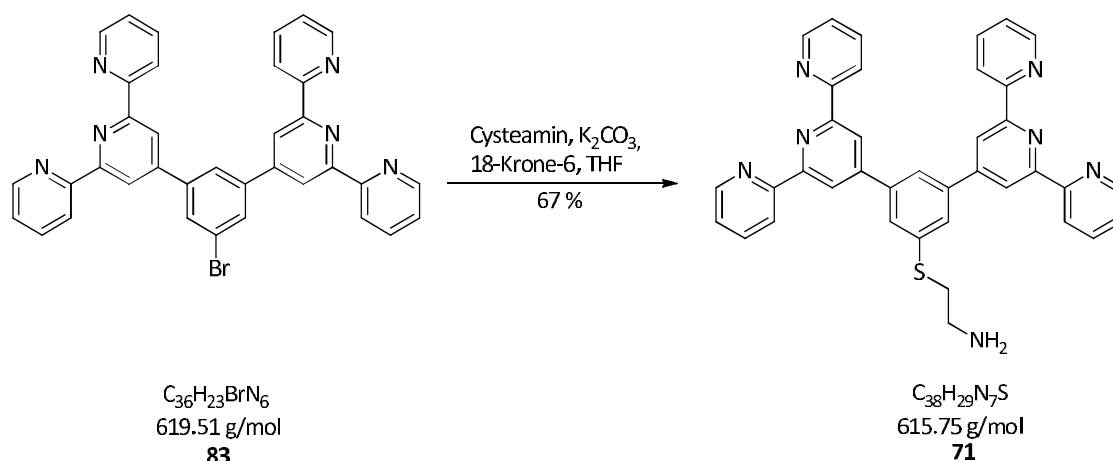
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.38 (ddd, ³J = 7.33 Hz, ⁴J = 4.79 Hz, ⁵J = 0.96 Hz, 4H, H^{5, 5''}), 7.91 (td, ³J = 7.72 Hz, ⁴J = 1.69 Hz, 4H, H^{4, 4''}), 8.11 (d, ⁴J = 1.47 Hz, 2H, H_{Ar}^{2,6}), 8.26 (t, ⁴J = 1.29 Hz, 1H, H_{Ar}⁴), 8.72 (d, ³J = 7.99 Hz, 4H, H^{3, 3''}), 8.75 (ddd, ³J = 4.94 Hz, ⁴J = 1.69 Hz, ⁵J = 0.82 Hz, 4H, H^{6, 6''}), 8.78 (s, 4H, H^{3', 5'}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 119.12, 121.48 (CH), 123.73 (C_q), 124.01, 125.05, 130.83, 136.97 (CH), 141.51, 148.77 (C_q), 149.15 (CH), 155.94, 156.17 (C_q).

HR-MS (MALDI) m/z = 619.1200 (berechnet für [C₃₆H₂₄BrN₆]⁺: 619.1240).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 [w], 1582 [s], 1565 [m], 1468 [m], 1428 [w], 1128 [w], 990 [m], 885 [m], 786 [s], 731 [s].

7.4.3 Darstellung von 71



Cysteamin (150 mg, 1.94 mmol, 2 Äq.), 18-Krone-6 (1.28 g, 4.84 mmol, 5 Äq.) und K_2CO_3 (672 mg, 4.84 mmol, 5 Äq.) wurden in trockenem THF (150 mL) unter Argonatmosphäre suspendiert. Der Bisterpyridinbaustein **83** (600 mg, 0.97 mmol, 1 Äq.) wurde zu der Suspension gegeben und die Reaktionsmischung wurde für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene orange Lösung wurde auf Eiswasser (250 mL) gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und das Amin **71** (398 mg, 0.65 mmol, 67 %) wurde als beiger Feststoff erhalten.

R_f 0.56 (Alox, Cyclohexan/Ethylacetat 5:4)

Smp. 298 °C

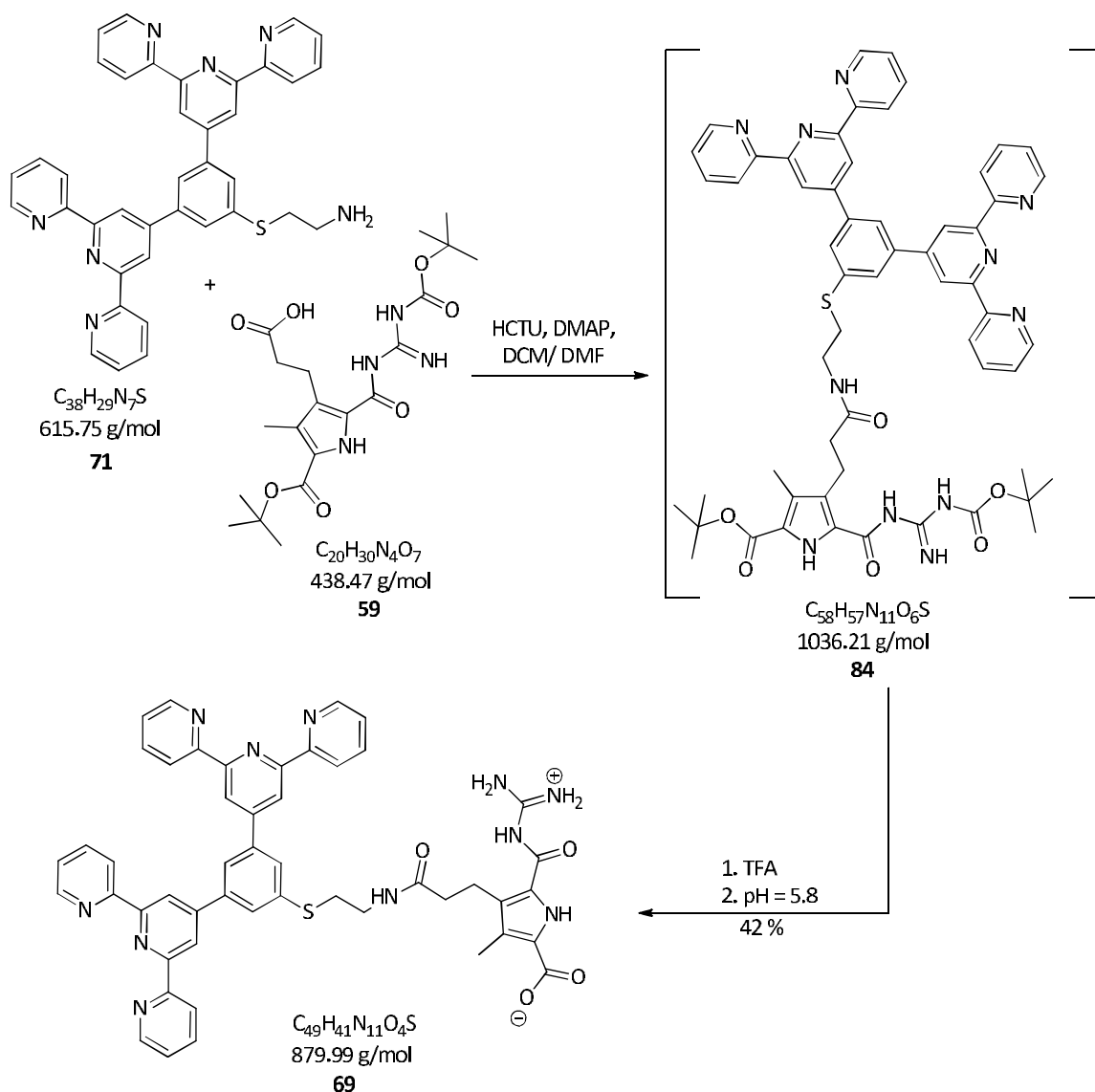
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.25 (m, 4H, CH_2), 3.74 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, NH_2), 7.37 (ddd, 4H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, $^4\text{J} = 4.8$ Hz, $^5\text{J} = 1.1$ Hz, $H^{5,5''}$), 7.89 (td, 4H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.7$ Hz, $H^{4,4''}$), 8.10 (d, 2H, $^4\text{J} = 61.5$ Hz, $H_{\text{Ar}}^{2,6}$), 8.23 (t, 1H, $^4\text{J} = 1.5$ Hz, H_{Ar}^4), 8.69 (d, 4H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, $H^{3,3''}$), 8.74 (ddd, 4H, $^3\text{J} = 4.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.7$ Hz, $^5\text{J} = 0.8$ Hz, $H^{6,6''}$), 8.76 (s, 4H, $H^{3',5'}$).

¹³C-NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 25.46, 31.20 (CH_2), 119.10, 121.44 (CH), 123.72 (C_q), 123.99, 125.04 (CH), 130.82, 136.94 (CH), 141.53, 148.77 (C_q), 149.16 (CH), 155.94, 156.18 (C_q).

HR-MS (MALDI) m/z = 638.1521 (berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{SNa}]^+$: 638.2097).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3463 [w], 3050 [m], 1584 [s], 1565 [m], 1543 [m], 1468 [m], 1426 [w], 990 [m], 886 [w], 785 [s], 730 [s].

7.4.4 Darstellung des Terpyridin-Zwitterions 69



Das Amin **71** (50.0 mg, 0.081 mmol, 1 Äq.) wurde unter Wärme in DCM (30 mL) gelöst. Die Carbonsäure **59** (35.0 mg, 0.079 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde eine gelbe Lösung aus HCTU (40.0 mg, 0.097 mmol, 1.2 Äq.) und DMAP (20.0 mg, 0.163 mmol, 2.1 Äq.) in DMF (0.2 mL) zugegeben und die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur eine Woche lang gerührt. Das DCM wurde unter vermindertem Druck entfernt, DMF (10 mL) wurde zu dem Rückstand zugegeben und der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde lyophilisiert und **84** konnte als weißer watteartiger, nicht löslicher Feststoff erhalten werden. Dieser Feststoff wurde ohne weitere Reinigung in TFA (5 mL) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die TFA wurde unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende magentafarbene Öl mit 1 M HCl aufgenommen und lyophilisiert. Der erhaltene Feststoff wurde in Methanol (80 mL), TFA (2 mL) und Wasser (100 mL) gelöst und der pH-Wert

langsam mit einer NaOH-Lösung (1 M) auf pH = 5.8 eingestellt. Der so entstandene lilafarbene Niederschlag wurde über einen Nylonfilter abfiltriert und mit Wasser und Chloroform gewaschen. Das Zwitterion **69** wurde lyophilisiert und konnte so als lilafarbener, watteartiger Feststoff (30.0 mg, 34.1 μ mol, 42 %) mit einer HPLC-Reinheit von 96 % erhalten werden.

R_f 0.66 (RP 18, Methanol + 2 % TFA)

Smp. 291 °C

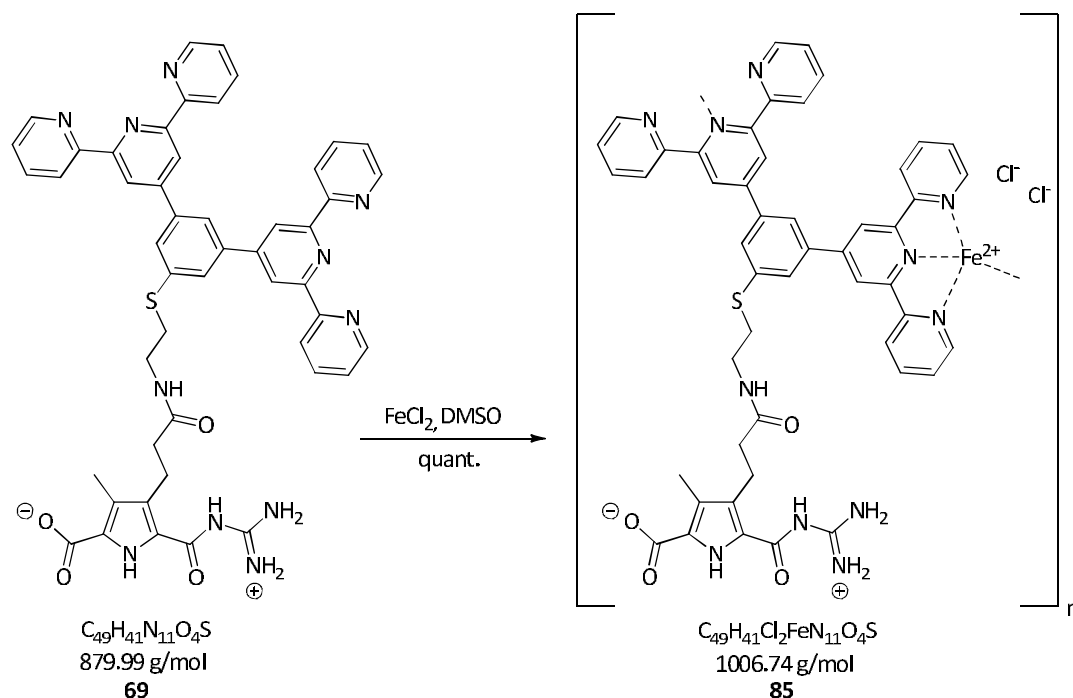
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.00 (t, 2H, ³J = 5.0 Hz, CH₂), 2.24 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.58 (m, 2H, CH₂), 2.96 (t, 2H, ³J = 9.4 Hz, CH₂), 3.19 (m, 2H, CH₂), 7.54-7.61 (m, 4H, H^{5,5''}), 7.92-8.13 (m, 6H, H_{Ar}^{2,6}, H^{4,4''}), 8.46 (s, 1H, H_{Ar}⁴), 8.75-8.82 (m, 8H, H^{6,6''}, H^{3,3''}), 8.93 (s, 4H, H^{3',5'}), 8.25 (bs, 2H, NH), 9.83 (bs, 1H, CO-NH), 10.09 (bs, 2H, NH), 12.65 (bs, 1H, Pyrrol-NH), 14.63 (bs, 1H, Pyrrol-CO-NH).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 13.96 (CH₃), 21.99, 28.64, 31.19, 33.56 (CH₂), 118.80, 121.11, 123.78 (CH), 124.18 (C_q), 124.58, 125.75, 129.56, 137.47 (CH), 138.72, 141.43 (C_q), 149.34 (CH), 152.83, 154.75, 154.86, 155.93, 157.46, 157.66, 157.74, 159.94, 174.40 (C_q).

HR-MS (MALDI) *m/z* = 902.2596 (berechnet für [C₄₉H₄₁N₁₁O₄SNa]⁺: 902.2956).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3176 [m], 3058 [w], 2924 [w], 2849 [w], 2731 [w], 1671 [m], 1604 [m], 1584 [s], 1469 [m], 1334 [s], 954 [w], 915 [w], 788 [s], 732 [m].

7.4.5 Darstellung des Metallopolymers 85



Das Zwitterion **69** (20.0 mg, 22.7 μmol , 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (15 mL) gelöst und eine Lösung von Eisen(II)chlorid (3.27 mg, 25.8 μmol , 1.3 Äq.) in trockenem DMSO (5 mL) wurde zugegeben. Die leicht lilafarbene Lösung wurde direkt dunkelviolet und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **85** (22.0 mg, 21.8 μmol , quant.) konnte als dunkelviolet metallisch-schimmernder Feststoff erhalten werden.

Smp. > 410 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 1.98 (s, 2H, CH_2), 2.22 (s, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.53 (s, 2H, CH_2), 2.93 (s, 2H, CH_2), 3.56 (s, 2H, CH_2), 7.25 (s, 4H, $\text{H}^{5,5''}$), 7.39 (s, 4H, $\text{H}^{6,6''}$), 8.08 (s, 5H, NH, $\text{H}^{4',4''}$), 9.08 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$), 9.69 (s, 4H, $\text{H}^{3',5'}$), 10.06 (bs, 2H, NH, H_{Ar}^4), 10.45 (s, 4H, $\text{H}^{3,3''}$), 12.64 (bs, 1H, Pyrrol-NH), 14.61 (bs, 1H, Pyrrol-CO-NH).

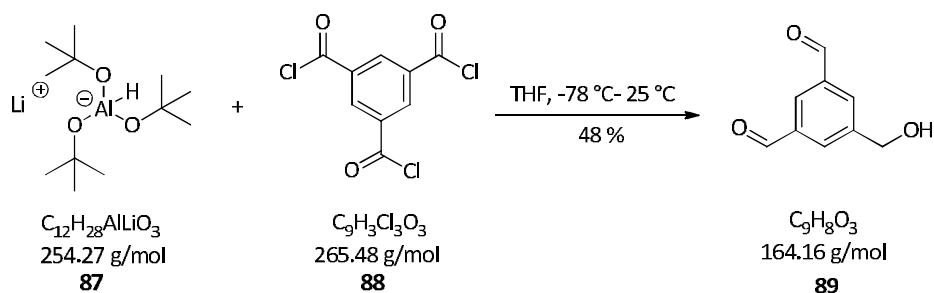
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 13.89 (CH_3), 22.02, 28.93, 31.21, 33.59 (CH_2), 118.82, 121.15, 122.47 (CH), 124.79 (C_q), 125.05, 127.20, 127.66, 137.65 (CH), 138.81, 139.55 (C_q), 149.37 (CH), 152.61, 154.71, 155.94, 157.82, 157.89, 158.04, 159.96, 160.19, 174.34 (C_q).

HR-MS (MALDI) m/z = 1154.0425 (berechnet für $[\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_{11}\text{O}_4\text{SNa}]^+$: 1154.0409).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375 [w], 3059 [m], 2999 [w], 2916 [w], 2848 [w], 1684 [s], 1604 [s], 1472 [m], 1397 [s], 1336 [w], 1027 [s], 947 [m], 789 [s].

7.5 SYNTHESE DES ZIELMOLEKÜLS 70

7.5.1 Darstellung von 1,3-Diformyl-5-hydroxymethylbenzen **89**^[140]



Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid **87** (12.5 g, 49.2 mmol, 4.1 Äq.) wurde in trockenem THF (150 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung aus 1,3,5-Tri-(chloro-carbonyl)-benzen **88** (3.00 g, 12.0 mmol, 1 Äq.) in THF (50 mL) wurde tropfenweise über 1 Stunde zugetropft, so dass die Temperatur nicht über -78 °C stieg. Die Mischung wurde 6 Stunden bei 25 °C gerührt und im Anschluss wurde Wasser (100 mL) zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF (3 x 20 mL) und Ethylacetat (5 x 20 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl lyophilisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Ethylacetat/THF 9:1) gereinigt. Das 1,3-Diformyl-5-hydroxy-methylbenzen **89** konnte so als weißer Feststoff (948 mg, 5.77 mmol, 48 %) erhalten werden.

R_f 0.38 (SiO_2 , Ethylacetat)

Smp. 95-98 °C

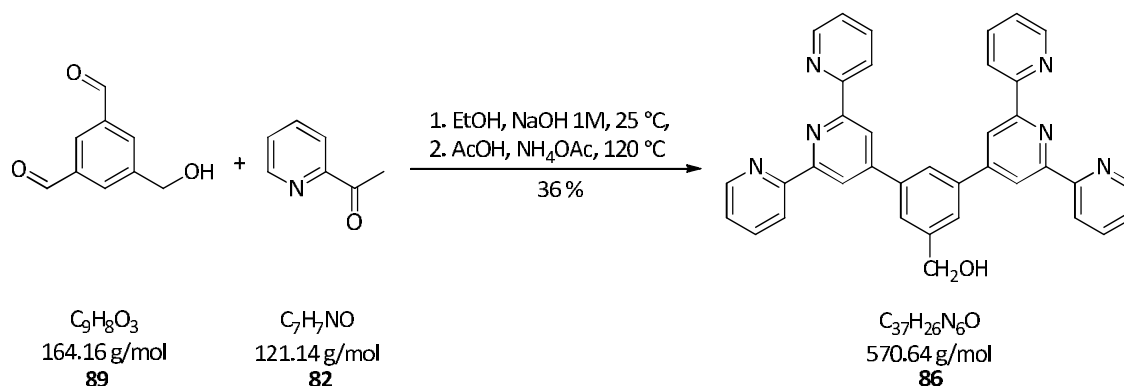
¹H-NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 4.69 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.18 (s, 2H, $\text{H}^{4,6}$), 8.30 (s, 1H, H^2), 10.12 (s, 2H, CHO), 7.84 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 61.40 (CH_2), 128.64 (C^2), 131.64 ($\text{C}^{4,6}$), 135.01 ($\text{C}^{1,3}$), 141.52 (C^5), 192.38 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 187.029 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Na}]^+$: 187.037); m/z = 165.056 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3]^+$: 165.055).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3216 (v), 2856 (w), 2736 (w), 2626 (w), 2425 (w), 1697 (s), 1597 (m), 1072 (s).

7.5.2 Darstellung von 1,3-Bis(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-5-(hydroxymethyl)benzen **86**



1,3-Diformyl-5-hydroxymethylbenzen **89** (940 mg, 5.73 mmol, 1 Äq.) wurde in Ethanol (95 mL) suspendiert und 2-Acetylpyridin **82** (4.37 g, 4.05 mL, 36.1 mmol, 6.3 Äq.) wurde zugegeben. Nach 10 min wurde eine NaOH-Lösung (1 M, 9.5 mL) beigemischt. Nachdem die dunkel rosa Lösung 20 Stunden bei 25 °C gerührt wurde, wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, so dass ein rotes Öl zurückblieb, welches lyophilisiert wurde. Der erhaltene rote Feststoff wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst, mit Wasser (4 x 80 mL) gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zu diesem braunen Feststoff wurden Ammoniumacetat (28.4 g) und Eisessig (100 mL) gegeben und die Mischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die dunkel braune Lösung wurde abgekühlt und mit einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Der entstandene beige Feststoff wurde abfiltriert, über Phosphorpentoxid getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt (Alox, Ethylacetat/Cyclohexan 2:1). Das Bisterpyridin **86** (154 mg, 0.269 mmol, 36 %) konnte als beiger Feststoff erhalten werden.

R_f 0.79 (Alox, Cyclohexan/Ethylacetat 3:6 + 1 % Triethylamin)

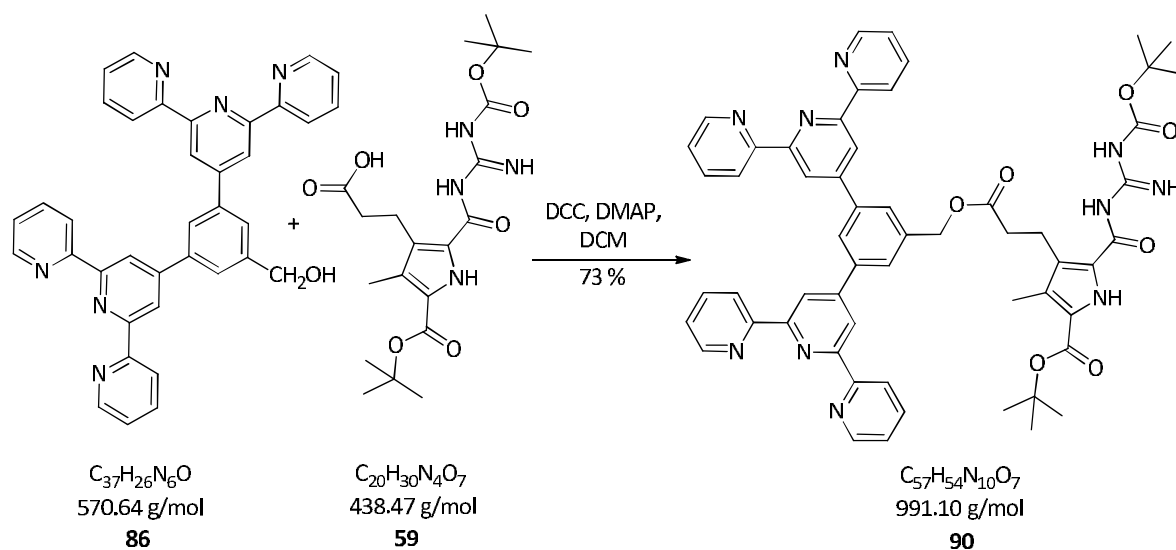
Smp. 261 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 5.23 (s, 2H, CH₂OH), 5.37 (s, 1H, OH), 7.55 (ddd, ³J = 7.47 Hz, ⁴J = 4.76 Hz, ⁵J = 1.11 Hz, 4H, H^{5', 5''}), 8.06 (td, ³J = 7.61 Hz, ⁴J = 1.82 Hz, 4H, H^{4', 4''}), 8.09 (d, ⁴J = 2.07 Hz, 2H, H_{Ar}^{4,6}), 8.32 (s, 1H, H_{Ar}²), 8.71 (d, ³J = 7.91 Hz, 4H, H^{3', 3''}), 8.79 (ddd, ³J = 4.70 Hz, ⁴J = 1.62 Hz, ⁵J = 0.84 Hz, 4H, H^{6', 6''}), 8.82 (s, 4H, H^{3', 5'}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 66.04 (CH₂), 119.23, 121.44, 123.89, 126.25, 128.02, 136.91 (CH), 137.48, 140.06, 149.11 (C_q), 149.77 (CH), 156.09, 170.83 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 571.2228 (berechnet für [C₃₇H₂₇N₆O]⁺: 571.2241).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3376 (v), 2978 (w), 2942 (w), 2923 (w), 2826 (w), 2349 (m), 1762 (s), 1029 (s).

7.5.3 Darstellung des geschützten Terpyridin-Monomers **90**

Der Triester **59** (385 mg, 0.878 mol, 1 Äq.) und DCC (414 mg, 2.63 mmol, 3 Äq.) wurden in DCM (40 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der so entstandenen Suspension wurde DMAP (250 mg, 2.63 mmol, 3 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das *Bis*terpyridin **86** (500 mg, 0.876 mmol, 1 Äq.) in DCM (10 mL) gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben und weitere 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Eis gekühlt, der entstandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet und im Hochvakuum getrocknet. Der so erhaltene braune Feststoff wurde in DCM suspendiert und filtriert. Das Lösemittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{DCM} \rightarrow \text{DCM}/\text{MeOH}$ 12:1) gereinigt. Der Ester **90** (633 mg, 0.638 mmol, 73 %) konnte als goldener watteartiger Feststoff erhalten werden.

R_f 0.46 (SiO_2 , Dichlormethan/ Methanol 12:1)

Smp. 114 °C

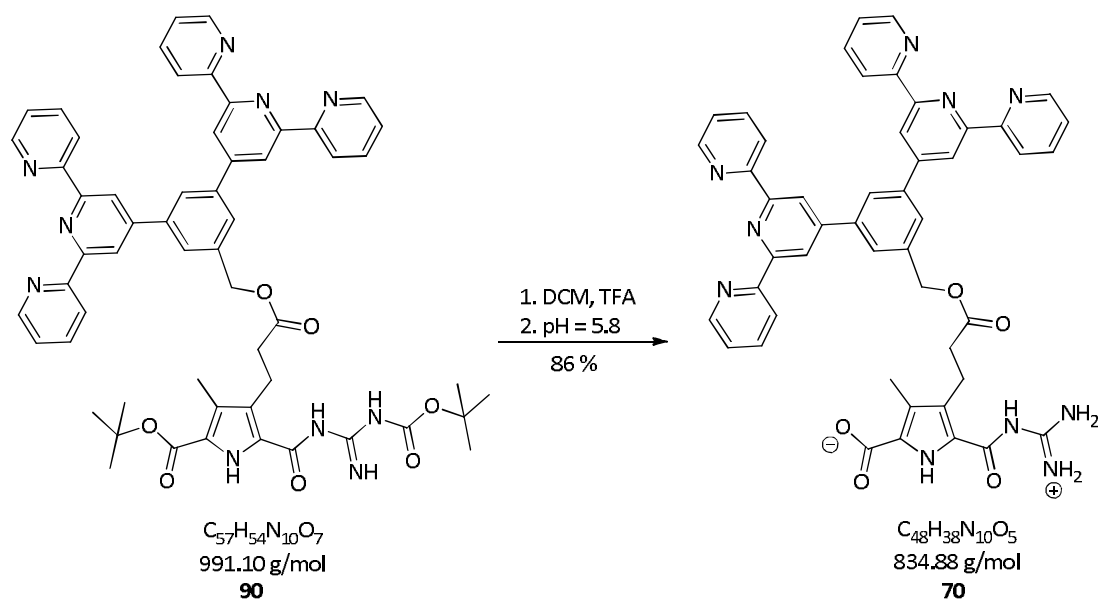
¹H-NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 1.48 (s, 9H, ^tBu), 1.53 (s, 9H, ^tBu), 2.14 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.45 (t, ³J = 7.58 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.94 (t, ³J = 9.20 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂), 5.37 (s, 2H, CH₂OH), 7.55 (ddd, ³J = 7.49 Hz, ⁴J = 4.72 Hz, ⁵J = 1.10 Hz, 4H, H^{5',5''}), 8.07 (td, ³J = 7.81 Hz, ⁴J = 1.74 Hz, 4H, H^{4',4''}), 8.17 (d, ³J = 7.44 Hz, 2H, H_{Ar}^{4,6}), 8.32 (s, 1H, H_{Ar}²), 8.71 (d, ³J = 7.92 Hz, 4H, H^{3',3''}), 8.79 (ddd, ³J = 4.67 Hz, ⁴J = 1.62 Hz, ⁵J = 0.95 Hz, 4H, H^{6',6''}), 8.82 (s, 4H, H^{3',5'}), 8.84 (s, 1H, NH), 9.40 (s, 1H, NH), 10.13 (s, 1H, NH), 11.57 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.68 (CH₃), 19.67, 25.24 (CH₂), 27.66, 27.92 (CH₃), 33.27 (CH₂), 80.67, 82.31 (C_q), 118.37, 120.99, 124.52 (CH), 124.55 (C_q), 125.19 (CH), 125.23 (C_q), 128.00 (CH), 129.00 (C_q), 137.47 (CH), 139.03, 148.95 (C_q), 149.32 (CH), 153.43, 154.86, 155.71, 156.56, 160.12, 170.34, 172.89 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) *m/z* = 1013.4135 (berechnet für [C₅₇H₅₄N₁₀O₇Na]⁺: 1013.4069); *m/z* = 991.4224 (berechnet für [C₅₇H₅₅N₁₀O₇]⁺: 991.4250).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3384 [w], 3058 [w], 2976 [w], 2929 [m], 1662 [s], 1730 [m], 1629 [m], 1583 [s], 1549 [m], 1367 [m], 1143 [s], 1040 [w], 992 [w], 847 [w], 791 [s].

7.5.4 Darstellung des Terpyridin-Zwitterions 70

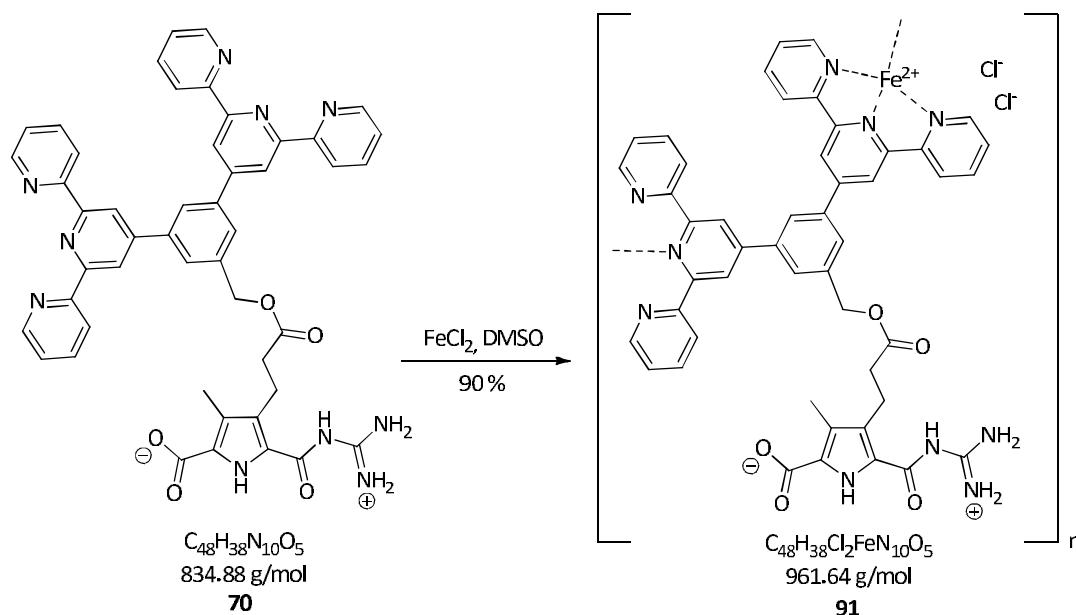


Der Ester **90** (500 mg, 0.504 mmol, 1 Äq.) wurde in DCM/TFA (10 mL / 10 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das braune Öl mit 5%iger HCl aufgenommen und lyophilisiert. Der so erhaltene braune Feststoff wurde in MeOH (15 mL) + TFA (1 %) aufgenommen, Wasser wurde zugegeben (30 mL) und der pH-Wert auf pH = 5.88 eingestellt. Der so entstandene beige Niederschlag wurde über einen Nylonfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es konnten 621 mg des Zwitterions **70** als beiger Feststoff erhalten werden, welches jedoch nur eine Reinheit von 50 % aufwies. Aus diesem Grund wurde das Zwitterion (100 mg) mittels MPLC gereinigt (RP 18, 25 % MeOH + 0.05 % TFA/75 % H₂O + 0.05 % TFA → 100 % MeOH + 0.05 % TFA). Der so erhaltene braune Feststoff wurde in MeOH (20 mL) + TFA (1 %) gelöst und Wasser (60 mL) wurde zugegeben. Nachdem der pH-Wert auf pH = 5.9 eingestellt wurde und der entstandene Niederschlag über einen Nylonfilter

abfiltriert wurde konnte das Zwitterion **70** (43.0 mg, 51.5 μmol , 86 %) als beiger Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 86 % erhalten werden.

R_f	0.13 (RP 18, Methanol + 2 % TFA)
Smp.	286-290 °C
¹H-NMR	(600 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 2.19 (s, 3H, Pyrrol-CH ₃), 2.48 (t, ³ J = 8.03 Hz, 2H, Pyrrol-CH ₂ -CH ₂), 2.93 (t, ³ J = 7.25 Hz, 2H, Pyrrol-CH ₂), 4.81 (s, 2H, CH ₂), 7.55 (ddd, ³ J = 7.40 Hz, ⁴ J = 4.76 Hz, ⁵ J = 1.03 Hz, 4H, H ^{5', 5''}), 8.06 (td, ³ J = 7.70 Hz, ⁴ J = 1.74 Hz, 4H, H ^{4', 4''}), 8.19 (s, 1H, H _{Ar} ²), 8.25 (s, 2H, H _{Ar} ^{4,6}), 8.71 (d, ³ J = 7.91 Hz, 4H, H ^{3', 3''}), 8.79 (ddd, ³ J = 4.67 Hz, ⁴ J = 1.63 Hz, ⁵ J = 0.89 Hz, 4H, H ^{6', 6''}), 8.83 (s, 4H, H ^{3', 5'}), 8.82 (s, 1H, NH), 10.07 (s, 2H, NH), 12.65 (s, 1H, Pyrrol-NH), 14.58 (s, 1H, Pyrrol-CO-NH).
¹³C-NMR	(150 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 9.18 (CH ₃), 20.56, 24.65, 32.45 (CH ₂), 118.31, 121.05, 122.86 (CH), 122.98 (C _q), 124.64 (CH), 125.93, 129.17 (C _q), 129.27, 137.58 (CH), 138.67, 149.38 (C _q), 149.40 (CH), 154.93, 155.78, 156.54, 161.04, 166.49, 170.68, 174.30 (C _q).
HR-MS	(MALDI) m/z = 931.1220 (berechnet für [C ₂₀ H ₃₀ N ₄ O ₇ + TFA] ⁻ : 931.2928).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3414 [v], 3181 [m, br.], 3058 [w], 2930 [w], 1710 [m], 1661 [m], 1584 [s], 1566 [m], 1468 [m], 1331 [s], 1276 [s], 1040 [m], 993 [m], 873 [m], 791 [m], 742 [m].

7.5.5 Darstellung des Metallopolymers **91**



Das Zwitterion **70** (6.73 mg, 8.06 μmol , 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (530 μL) gelöst und eine Lösung von Eisen(II)chlorid (1.23 mg, 9.70 μmol , 1.2 Äq.) in trockenem DMSO (20 μL) wurde zugegeben. Die leicht gelbe Lösung wurde sofort dunkelviolet und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **91** (7.00 mg, 7.28 μmol , 90 %) konnte als dunkelviolet metallisch-schimmernder Feststoff erhalten werden.

R_f --

Smp. 377 °C (Zersetzung)

*Aufgrund des Terpyridin-Eisen-Komplexes werden die Signale sehr breit, daher ist es bei dem Molekül **91** nicht möglich, die Verhältnisse der einzelnen Protonen im ^1H -NMR zu bestimmen.*

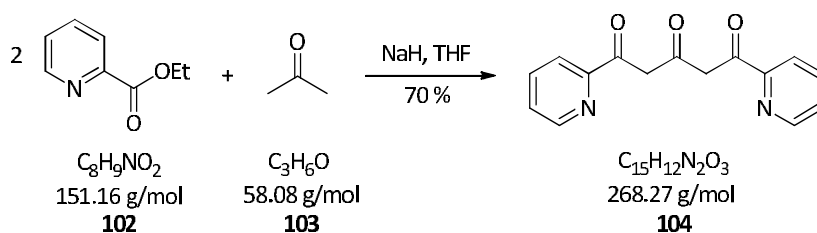
^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 2.08 (s, Pyrrol- CH_3), 2.61 (s, CH_2), 2.91 (s, CH_2), 5.06 (s, CH_2), 7.19 (s, $\text{H}^{5,5''}$), 7.49 (s, $\text{H}^{6,6''}$), 7.98 (s, $\text{H}^{4,4''}$), 8.80 (s, H_{Ar}^2), 9.08 (s, $\text{H}_{\text{Ar}}^{4,6}$), 9.55 (s, $\text{H}^{3,5'}$), 10.04 (bs, 2H, NH), 10.25 (s, 4H, $\text{H}^{3,3''}$), 12.61 (bs, Pyrrol-NH), 14.56 (bs, Pyrrol-CO-NH).

^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 7.01 (CH_3), 19.18, 23.38, 32.73 (CH_2), 117.41, 121.58, 121.67 (CH), 125.01 (C_q), 125.15 (CH), 126.19, 127.92 (C_q), 132.24, 137.78 (CH), 139.01, 147.99 (C_q), 155.17 (CH), 155.25, 156.82, 159.66, 159.73, 165.17, 166.26, 172.76 (C_q).

HR-MS	(MALDI) m/z = 757.406 (berechnet für $[C_{40}H_{30}N_6O_2FeCl_2]$: 757.456); m/z = 807.129 (berechnet für $[C_{46}H_{34}FeN_7O_4]^+$: 807.202), m/z = 1759.922 (berechnet für $[C_{96}H_{76}ClFeN_{20}O_{10}]^+$: 1759.509).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3334 [m], 3172 [m, br.], 2919 [m], 2845 [w], 1698 [s], 1660 [m], 1590 [s], 1438 [m], 1324 [s], 1261 [s], 1092 [m], 1020 [m], 873 [m], 793 [m], 761 [m].

7.6 SYNTHESE DES ZIELMOLEKÜLS 68

7.6.1 Darstellung von 1,5-Bis(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-trion **104**



Eine Lösung aus Aceton **103** (3.80 mL, 51.6 mmol, 1 Äq.) und Ethylpicolinat **102** (20.0 mL, 0.148 mol, 3 Äq.) in trockenem THF (100 mL) wurde zu einer Suspension aus Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 18.9 g) in trockenem THF (100 mL) unter Argonatmosphäre gegeben. Es wurde solange bei Raumtemperatur gerührt bis die Mischung anfang zu schäumen und orange wurde. Anschließend wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein oranger Feststoff konnte erhalten werden. Zu diesem wurde vorsichtig Wasser (300 mL) unter Eisbadkühlung hinzugegeben. Die Suspension wurde über Celite filtriert und das Filtrat wurde mit einer wässrigen HCl auf pH = 7 eingestellt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der erhaltene Feststoff im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. 1,5-Bis(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-trion **104** (9.25 g, 34.4 mmol, 70 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f 0.10 (SiO₂, Dichlormethan/ Methanol 12:1)

Smp. 102 °C

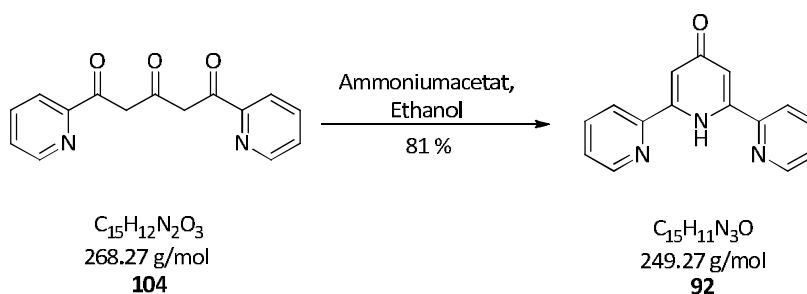
*Aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie von dem Triketon **104** ist eine genau Zuordnung der Signale nicht möglich. Daher werden nur Bereiche angegeben.*

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 4.49 (m, 4H), 6.85 (s, 3H), 6.98 (s, 2H), 7.56-7.68 (m, 8H), 8.00-8.11 (m, 16H), 8.65-8.79 (m, 8H), 14.32 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 48.70, 52.46 (CH₂), 93.82, 97.97, 98.16, 121.26, 121.43, 121.55, 121.67, 121.82, 126.30, 126.90, 127.23, 127.89, 128.03, 137.50, 137.58, 148.97, 149.19, 149.53, 149.59 (CH), 150.17, 151.05, 151.63, 151.84, 171.25, 183.55, 195.55, 195.66, 199.85 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 291.0775 (berechnet für [C₁₅H₁₂N₂O₃Na]⁺: 291.0740); m/z = 269.0956 (berechnet für [C₁₅H₁₃N₂O₃]⁺: 269.0921).

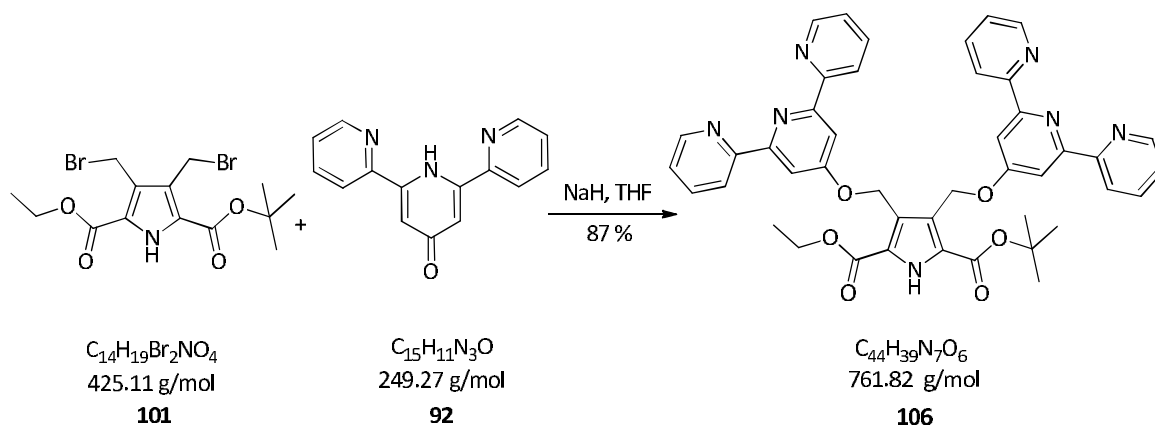
FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107 [w], 3049 [w], 2921 [m], 2853 [m], 1605 [s], 1559 [s], 1444 [s], 1373 [s], 1278 [s], 1270 [s], 1145 [s], 837 [s], 785 [s], 734 [s].

7.6.2 Darstellung von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-pyridon **92**^[137]

Das Triketon **104** (6.00 g, 22.4 mmol, 1 Äq.) und Ammoniumacetat (12 g, 0.155 mol, 6.9 Äq.) wurden in Ethanol (150 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der so erhaltene Rückstand wurde in wenig Ethanol (ca. 10 mL) aufgenommen, zum Rückfluss erhitzt und in der Kälte wieder ausgefällt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (4 x 60 mL) gewaschen. Das Pyridon **92** (4.54 g, 18.2 mmol, 81 %) wurde so als leicht brauner nadelförmiger Feststoff erhalten.

R_f	0.60 (Alox, MeOH)
Smp.	140 °C
¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 7.45 (ddd, ³ J = 7.45 Hz, ⁴ J = 4.76 Hz, ⁵ J = 1.11 Hz, 2H, H ^{5,5''}), 7.82 (s, 2H, H ^{5',3'}), 7.93 (td, ³ J = 7.67 Hz, ⁴ J = 1.75 Hz, 2H, H ^{4,4''}), 8.57 (d, ³ J = 7.94 Hz, 2H, H ^{6,6''}), 8.69 (ddd, ³ J = 4.70 Hz, ⁴ J = 1.63 Hz, ⁵ J = 0.84 Hz, 2H, H ^{3,3''}).
¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 108.36, 120.702, 124.203, 137.19, 149.13 (CH), 154.99, 156.17, 172.27 (C _q).
HR-MS	(ESI pos.) m/z = 272.0823 (berechnet für [C ₁₅ H ₁₁ N ₃ ONa] ⁺ : 272.0794); m/z = 250.1014 (berechnet für [C ₁₅ H ₁₂ N ₃ O] ⁺ : 250.0975).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3289 [s], 3069 [m], 3009 [w], 2914 [w], 1569 [s], 1360 [m], 1294 [m], 994 [s], 881 [s], 778 [s].

7.6.3 Darstellung von 106



Zu einer Suspension aus NaH (60 % in Mineralöl, 640 mg, 26.7 mmol, 10 Äq.) in THF (8 mL) wurde eine Lösung des Pyridons **92** (600 mg, 2.41 mmol, 2 Äq.) in THF (29 mL) bei 0 °C getropft. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 0 °C gerührt. In einem weiteren Kolben wurde das Dibromid **101** (512 mg, 1.20 mmol, 1 Äq.) in THF gelöst. Diese Lösung wurde nun langsam unter Eisbadkühlung zu der Pyridon-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde nun langsam auf Raumtemperatur gebracht, 6 Tage gerührt und anschließend noch 2.5 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung vorsichtig mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung (24 mL) und Wasser (80 mL) versetzt und mit Ethylacetat extrahiert (4 x 120 mL). Die org. Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene braune Öl wurde lyophilisiert. Der so erhaltene beige Feststoff wurde in DMSO (2 mL) gelöst und mit Wasser (95 mL) ausgefällt. Der beige Niederschlag wurde abfiltriert und lyophilisiert, so dass der Ether **106** (802 mg, 1.05 mmol, 87 %) als beiger Feststoff erhalten wurde.

R_f 0.56 (RP 18, Methanol)

Smp. 140 °C

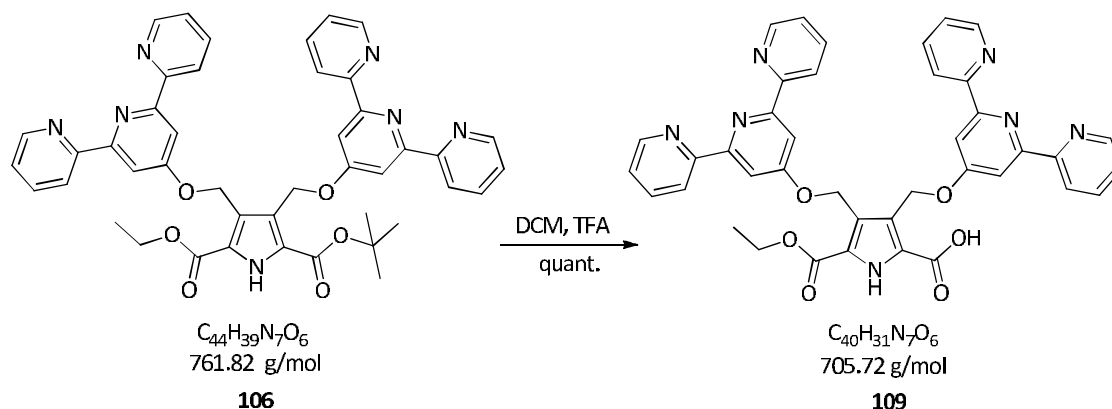
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.26 (t, ³J = 7.10 Hz, 3H, Ethylester-CH₃), 1.47 (s, 9H, ^tBu), 4.01 (s, 4H, Pyrrol-CH₂), 4.33 (q, ³J = 7.12 Hz, 2H, Ethylester-CH₂), 7.50 (ddd, ³J = 7.48 Hz, ⁴J = 4.75 Hz, ⁵J = 1.16 Hz, 4H, H^{5,5''}), 7.91 (s, 4H, H^{5',3'}), 8.01 (td, ³J = 7.75 Hz, ⁴J = 1.77 Hz, 4H, H^{4,4''}), 8.62 (d, ³J = 7.93 Hz, 4H, H^{6,6''}), 8.72 (ddd, ³J = 4.71 Hz, ⁴J = 1.62 Hz, ⁵J = 0.77 Hz, 4H, H^{3,3''}), 10.94 (s, 1H, Pyrrol-NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 14.19, 27.94 (CH₃), 53.54, 60.43 (CH₂), 81.46 (C_q), 108.51, 120.97 (CH), 121.57, 123.48 (C_q), 124.54 (CH), 129.86, 130.52 (C_q), 137.58, 149.19 (CH), 159.85, 160.45 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 784.2984 (berechnet für [C₄₄H₃₉N₇O₆Na]⁺: 784.2854); m/z = 762.3167 (berechnet für [C₄₄H₄₀N₇O₆]⁺: 762.3035).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3466 [v], 3270 [m], 3061 [w], 2957 [m], 2921 [s], 2852 [s], 1698 [m], 1581 [s], 1367 [m], 1257 [s], 1009 [s], 862 [m], 788 [s].

7.6.4 Darstellung von 109



Der Ether **106** (400 mg, 0.525 mmol, 1 Äq.) wurde in DCM/TFA (9 mL/9 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 12 Tage gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene dunkelrote Feststoff lyophilisiert. Die Carbonsäure **109** (368 mg, 0.521 mmol, quant.) konnte so als rosafarbener watteartiger Feststoff erhalten werden.

R_f 0.60 (RP 18, Methanol)

Smp. 129 °C

Das Signal der Pyrrol-CH₂-Gruppe befindet sich unter dem Wasserpeak und kann deshalb nicht angegeben werden.

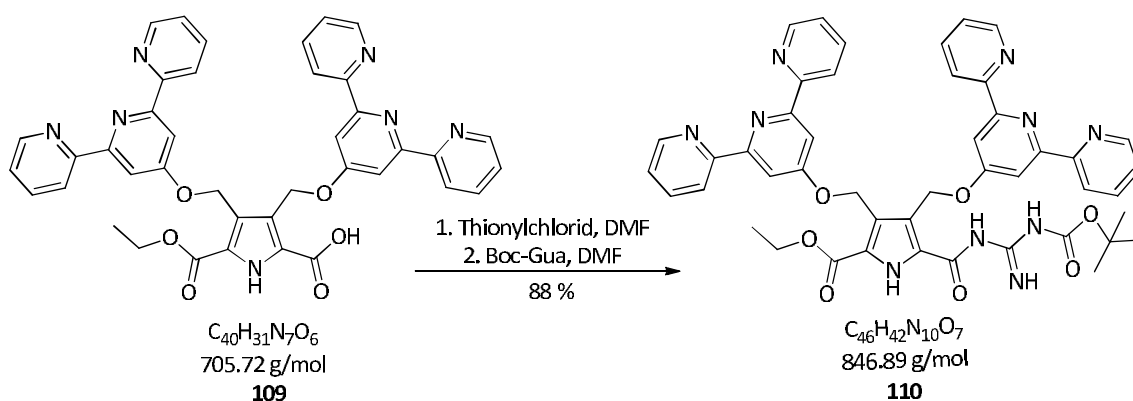
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.23 (t, ³J = 7.08 Hz, 3H, Ethylester-CH₃), 4.03 (s, 4H, Pyrrol-CH₂), 4.31 (q, ³J = 7.07 Hz, 2H, Ethylester-CH₂), 7.59 (ddd, ³J = 7.46 Hz, ⁴J = 4.88 Hz, ⁵J = 1.01 Hz, 4H, H^{5,5''}), 7.91 (s, 4H, H^{5',3'}), 8.04 (s, 1H, Pyrrol-NH), 8.10 (td, ³J = 7.71 Hz, ⁴J = 1.80 Hz, 4H, H^{4,4''}), 8.65 (d, ³J = 7.94 Hz, 4H, H^{6,6''}), 8.76 (ddd, ³J = 4.90 Hz, ⁴J = 1.66 Hz, ⁵J = 0.79 Hz, 4H, H^{3,3''}).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 14.22 (CH₃), 53.64, 60.42 (CH₂), 111.46 (CH), 121.72, 122.97 (C_q), 123.76, 127.14 (CH), 130.19, 130.47 (C_q), 143.417, 145.92 (CH), 148.51, 150.59, 160.41, 161.93, 168.59 (C_q).

HR-MS (MALDI) m/z = 728.2625 (berechnet für [C₄₀H₃₁N₇O₆Na]⁺: 728.2228); m/z = 706.2960 (berechnet für [C₄₀H₃₂N₇O₆]⁺: 706.2409).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3073 [v], 2921 [m], 2852 [w], 1783 [w], 1670 [s], 1595 [s], 1536 [m], 1366 [m], 1172 [s], 1132 [s], 886 [w], 794 [s].

7.6.5 Darstellung des geschützten Terpyridin-Monomers **110**



Die Carbonsäure **109** (50.0 mg, 70.5 μ mol, 1 Äq.) wurde in DMF (5 mL) gelöst und Thionylchlorid (9.80 μ L, 0.141 mmol, 2 Äq.) wurde langsam zugegeben. Die Lösung wurde bei 50 °C über Nacht gerührt. Nachdem die erhaltene gelbe Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der beige Feststoff erneut in DMF (5 mL) suspendiert. Boc-Guanidin (32.0 mg, 0.201 mmol, 1.5 Äq.) wurde zugegeben und die Suspension so lange gerührt bis eine klare orange Lösung entstanden war. Zu dieser Lösung wurde Eiswasser (100 mL) gegeben und mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene rote Öl wurde lyophilisiert und lieferte so das Produkt **110** (53.0 mg, 62.5 μ mol, 88 %) als einen rosafarbenen watteartigen Feststoff.

R_f 0.25 (Alox, Methanol)

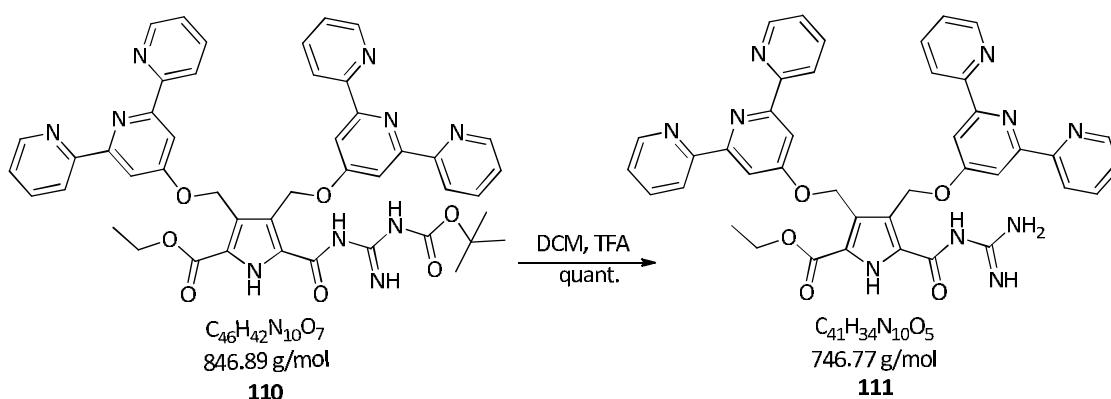
Smp. 101 °C

Das Signal der Pyrrol-CH₂-Gruppe befindet sich unter dem Wasserpeak und kann deshalb nicht angegeben werden.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.23 (t, ³J = 7.15 Hz, 3H, Ethylester-CH₃), 1.48 (s, 9H, ^tBu), 4.30 (q, ³J = 6.78 Hz, 2H, Ethylester-CH₂), 7.48 (ddd, ³J = 7.47 Hz, ⁴J = 4.76 Hz, ⁵J = 1.14 Hz, 4H, H^{5,5''}), 7.85 (s, 4H, H^{5',3'}), 7.99 (td, ³J = 7.68 Hz, ⁴J = 1.81 Hz, 4H, H^{4,4''}), 8.58 (d, ³J = 7.96 Hz, 4H, H^{6,6''}), 8.64 (s, 1H, NH), 8.70 (ddd, ³J = 4.70 Hz, ⁴J = 1.70 Hz, ⁵J = 0.83 Hz, 4H, H^{3,3''}), 9.44 (s, 1H, NH), 10.82 (s, 1H, NH).

^{13}C-NMR	(75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 14.23, 24.47 (CH_3), 53.57, 60.89 (CH_2), 81.46 (C_q), 108.43 (CH), 114.97, 118.92, 119.58 (C_q), 120.88, 124.43, 137.48, 149.15 (CH), 154.78, 158.39, 159.06, 159.49, 160.45 (C_q).
HR-MS	(MALDI) m/z = 869.3303 (berechnet für $[\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_7\text{Na}]^+$: 869.3130).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3298 [w], 3056 [w], 2919 [w], 2851 [w], 1738 [w], 1694 [m], 1636 [m], 1584 [s], 1513 [m], 1447 [s], 1370 [m], 1156 [m], 858 [m], 787 [s].

7.6.6 Darstellung von 111



Der Ether **110** (100 mg, 0.118 mmol) wurde in DCM (5 mL) gelöst und TFA (5 mL) wurde zugegeben. Die so erhaltene orange Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand lyophilisiert, wobei das Produkt **111** (87.0 mg, 0.116 mmol, quant.) als ein leicht rosafarbener Feststoff erhalten wurde.

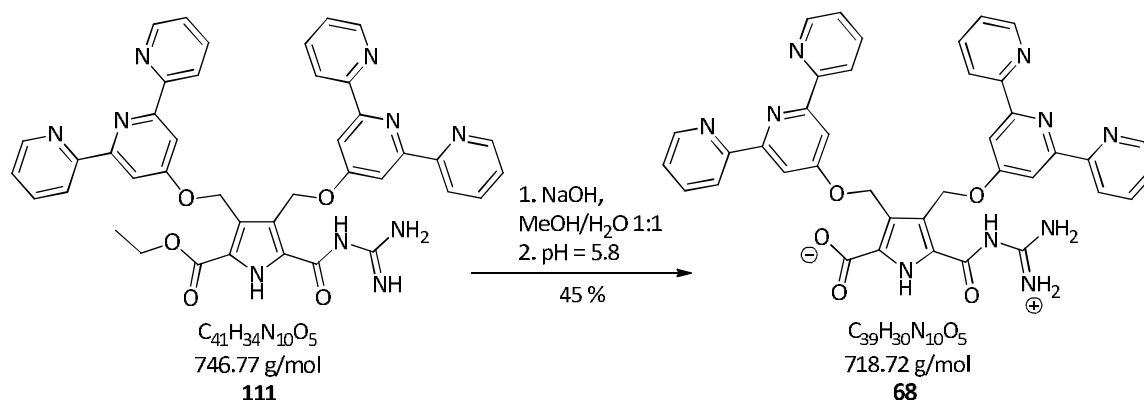
R_f 0.41 (Alox, Methanol)

Smp. 168 °C

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 1.28 (t, 3J = 7.05 Hz, 3H, Ethylester- CH_3), 4.03 (s, 4H, Pyrrol- CH_2) 4.31 (q, 3J = 7.26 Hz, 2H, Ethylester- CH_2), 7.59 (ddd, 3J = 7.48 Hz, 4J = 4.87 Hz, 5J = 0.99 Hz, 4H, $H^{5,5''}$), 7.91 (s, 4H, $H^{5,3'}$), 8.11 (td, 3J = 7.73 Hz, 4J = 1.75 Hz, 4H, $H^{4,4''}$), 8.65 (d, 3J = 7.94 Hz, 4H, $H^{6,6''}$), 8.77 (ddd, 3J = 4.74 Hz, 4J = 1.50 Hz, 5J = 0.64 Hz, 4H, $H^{3,3''}$).

¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 24.42 (CH ₃), 53.81, 67.95 (CH ₂), 109.26 (CH), 113.71, 117.57, 119.53 (C _q), 121.70, 125.25, 138.97, 148.38 (CH), 152.58, 154.10, 158.11, 158.59, 167.48 (C _q).
HR-MS	(ESI pos.) m/z = 747.4970 (berechnet für [C ₄₁ H ₃₅ N ₁₀ O ₅] ⁺ : 747.2786).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3053 [w], 2905 [w], 1783 [w], 1671 [s], 1611 [s], 1535 [s], 1416 [m], 1367 [m], 1134 [s], 886 [m], 785 [m].

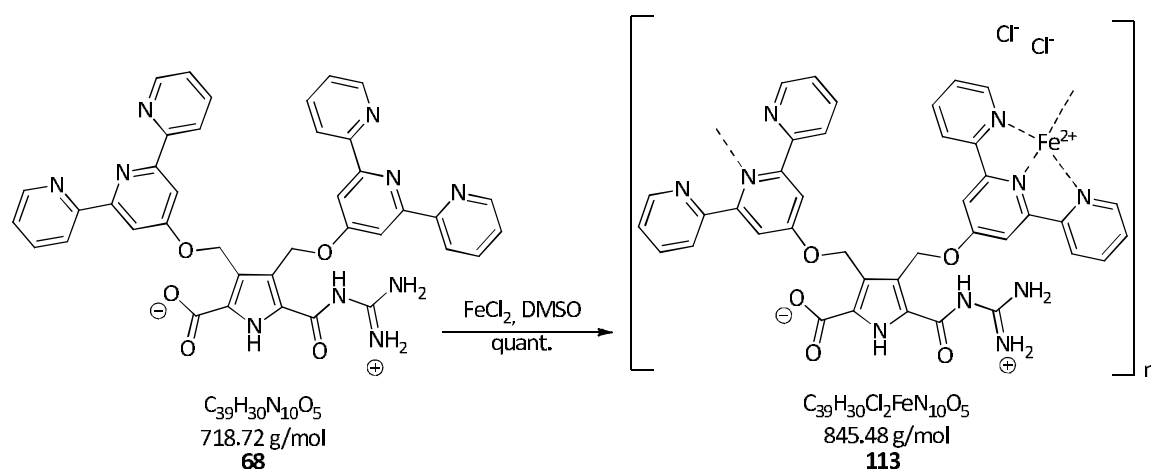
7.6.7 Darstellung des Terpyridin-Zwitterions 68



Die Terpyridinverbindung **111** (200 mg, 0.267 mmol, 1 Äq.) wurde in MeOH/Wasser (7 mL/7 mL) gelöst, so dass eine dunkel rote Lösung entstanden ist und festes NaOH (106 mg, 2.65 mmol, 10 Äq.) wurde zugegeben. Die nun lilafarbene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene pinke Öl wurde lyophilisiert und im Anschluss in MeOH/Wasser (15 mL/15 mL) aufgenommen und der pH-Wert auf pH = 5.81 eingestellt. Die rosafarbene Lösung wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene rosa- weiße Feststoff mit DMSO aufgenommen und filtriert. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und es wurde ein rosafarbener Feststoff erhalten, welcher lyophilisiert wurde. Der Feststoff wurde chromatographisch mittels MPLC gereinigt (RP 18, 30 % MeOH + 0.05 % TFA/70 % H₂O + 0.05 % TFA → 100 % MeOH + 0.05 % TFA). Der so erhaltene rosafarbene Feststoff wurde in MeOH (15 mL) gelöst und Wasser (35 mL) wurde zugegeben. Nachdem der pH-Wert auf pH = 5.89 eingestellt wurde, wurde das Lösemittel der klaren rosafarbenen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und das Zwitterion **68** (87.0 mg, 0.121 mmol, 45 %) konnte als rosafarbener watteartiger Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 97 % erhalten werden.

R_f	0.69 (Alox, Methanol)
Smp.	> 300 °C
¹H-NMR	(300 MHz, MeOH- <i>d</i> ₄) δ = 3.64 (s, 4H, Pyrrol-CH ₂), 7.74 (ddd, ³ J = 7.61 Hz, ⁴ J = 4.96 Hz, ⁵ J = 0.89 Hz, 4H, H ^{5,5''}), 7.87 (s, 4H, H ^{5',3'}), 8.21 (td, ³ J = 7.82 Hz, ⁴ J = 1.63 Hz, 4H, H ^{4,4''}), 8.46 (d, ³ J = 8.04 Hz, 4H, H ^{6,6''}), 8.89 (ddd, ³ J = 4.89 Hz, ⁴ J = 1.31 Hz, ⁵ J = 0.76 Hz, 4H, H ^{3,3''}).
¹³C-NMR	(150 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ = 69.94 (CH ₂), 110.99 (CH), 114.183, 116.09, 117.99 (C _q), 123.36, 126.77, 142.15, 146.85 (CH), 149.33, 151.26, 158.06, 158.32, 158.58, 158.83, 168.80 (C _q).
HR-MS	(MALDI) m/z = 855.4833 (berechnet für [C ₂₀ H ₃₀ N ₄ O ₇ Na] ⁺ : 855.2221).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3480 [w, br.], 3354 [w, br.], 3263 [m], 3059 [w], 1636 [s], 1582 [s], 1536 [s], 1468 [m], 1448 [m], 1294 [w], 1156 [m], 862 [m], 788 [s].

7.6.8 Darstellung des Metallopolymers **113**



Das Zwitterion **68** (3.00 mg, 4.17 μmol, 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (530 μL) gelöst und eine Lösung von Eisen(II)chlorid (0.63 mg, 4.97 μmol, 1.2 Äq.) in trockenem DMSO (20 μL) wurde zugegeben. Die farblose Lösung wurde direkt dunkelviolet und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **113** (4.00 mg, 4.73 μmol, quant.) konnte als dunkelviolet metallisch-schimmernder Feststoff erhalten werden.

R_f --

Smp. > 300 °C

Das Signal der Pyrrol-CH₂-Gruppe ist nahezu isochron mit dem Wasserpeak. Deshalb kann keine Intensität angegeben werden.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 3.49 (s, Pyrrol-CH₂), 7.17 (s, 4H, *H*^{5,5''}), 7.22 (s, 4H, *H*^{6,6''}), 7.93 (s, 4H, *H*^{4,4''}), 8.59 (s, 4H, *H*^{3,5'}), 8.63 (s, 4H, *H*^{3,3''}), 9.66 (bs, 1H, NH), 12.81 (bs, 2H, NH).

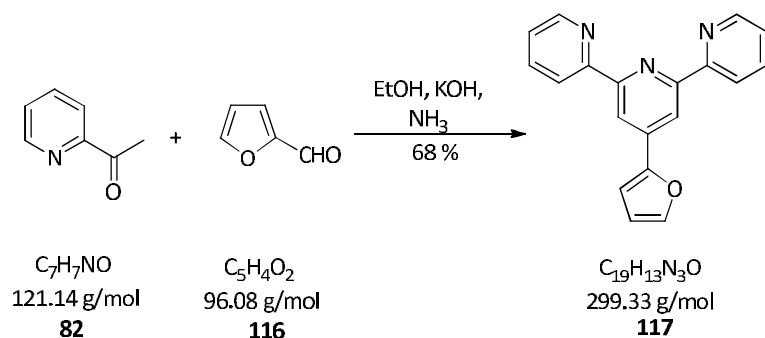
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 69.59 (CH₂), 112.35 (CH), 121.52 (C_q), 123.148 (CH), 125.68 (C_q), 127.17 (CH), 132.28 (C_q), 138.24 (CH), 147.17 (C_q), 152.85 (CH), 156.56, 157.66, 158.78, 159.76, 165.22, 166.86 (C_q).

HR-MS (MALDI) *m/z* = 553.108 (berechnet für [C₁₁₇H₉₂N₃₀O₁₅Fe]⁴⁺: 553.167);
m/z = 615.008 (berechnet für [C₂₄H₂₀ClFeN₇O₅K]⁺: 615.027);
m/z = 642.986 (berechnet für [C₁₁₇H₉₈Cl₅Fe₄N₃₀O₁₅Na]⁴⁺: 642.923).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3480 [w, br.], 3409 [w, br.], 3241 [m], 3054 [w], 1618 [s], 1567 [m], 1470 [s], 1449 [m], 1288 [m], 1198 [m], 1135 [m], 819 [m], 788 [s].

7.7 SYNTHESE DES ZIELMOLEKÜLS 67

7.7.1 Darstellung von 4'-(2-Furyl)-2,2':6'-2''-terpyridin **117**^[166]



2-Formylfuran **116** (2.88 g, 2.50 mL, 29.9 mmol, 1 Äq.) und 2-Acetylpyridin **82** (7.26 g, 5.50 mL, 59.9 mmol, 2 Äq.) wurden in Ethanol (100 mL) gelöst. Zu der orangen klaren Lösung wurden Kaliumhydroxid (3.10 g, 55.2 mmol, 1.8 Äq.) und wässrige NH_3 (25 %, 60 mL) zugegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden bei 60 °C gerührt und im Anschluss wurde die Hälfte des Lösemittels unter vermindertem Druck entfernt und der so erhaltene Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen mit Ethanol konnte das 4'-(2-Furyl)-2,2':6'-2''-terpyridin **117** (4.06 g, 13.5 mmol, 68 %) als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

R_f 0.74 (Alox, Cyclohexan/Ethylacetat 3:6)

Smp. 220 °C

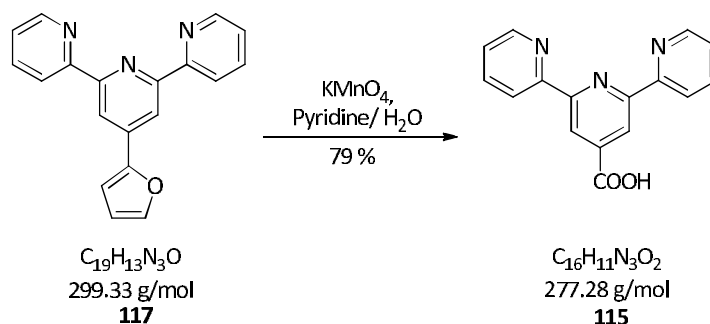
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 6.56 (dd, 3J = 3.44 Hz, 4J = 1.82 Hz, 1H, Furan- H^4), 7.11 (d, 3J = 3.43 Hz, 1H, Furan- H^3), 7.35 (ddd, 3J = 7.46 Hz, 4J = 4.77 Hz, 5J = 1.16 Hz, 2H, $H^{5,5''}$), 7.71 (d, 3J = 1.79 Hz, 1H, Furan- H^5), 7.86 (td, 3J = 7.61 Hz, 4J = 1.83 Hz, 2H, $H^{4,4''}$), 8.64 (d, 3J = 7.95 Hz, 2H, $H^{3,3''}$), 8.71 (s, 2H, $H^{3',5'}$), 8.74 (ddd, 3J = 4.73 Hz, 4J = 1.77 Hz, 5J = 0.89 Hz, 2H, $H^{6,6''}$).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 109.06, 112.02, 115.05, 121.19, 123.76, 136.74 (CH), 139.42 (C_q), 143.59, 149.01 (CH), 151.88, 155.83, 155.99 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 322.0143 (berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{ONa}]^+$: 322.0951); m/z = 300.0320 (berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}]^+$: 300.1131).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055 [w], 3012 [w], 1607 [m], 1586 [m], 1562 [m], 1543 [s], 987 [m], 922 [m], 810 [w], 789 [s], 729 [s].

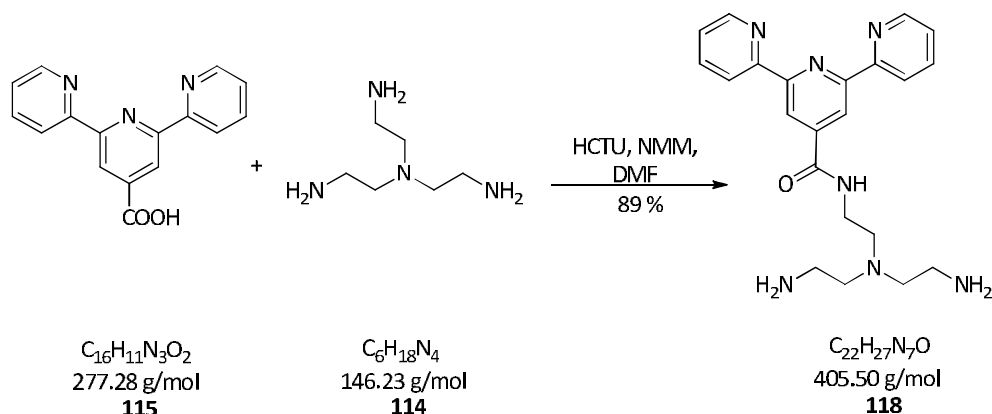
7.7.2 Darstellung von 2,2':6',2''-Terpyridin-4'-carbonsäure **115**^[167]



Zu einer Lösung von **117** (2.00 g, 6.63 mmol) in Pyridin (75 mL) und Wasser (37.5 mL) wurde langsam in kleinen Portionen KMnO_4 (5.00 g, 31.3 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde 24 Stunden gerührt und das übriggebliebene KMnO_4 wurde mittels einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung reduziert bis keine violette Färbung mehr sichtbar war. Die Lösung wurde mit NaOH (2 M) basisch eingestellt und der gebildete Braunstein wurde abfiltriert und mit Methanol (5 x 30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff in einer wässrigen NaOH -Lösung (pH = 10) gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels HCl (2 M) auf pH = 4-5 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Terpyridinsäure **115** (1.46 g, 5.27 mmol, 79 %) konnte als beiger Feststoff erhalten werden.

R_f	0.62 (Alox, Ethylacetat/Cyclohexan 6:3)
Smp.	232 °C
¹H-NMR	(300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 7.52 (ddd, 3J = 7.47 Hz, 4J = 4.77 Hz, 5J = 1.09 Hz, 2H, $H^{5,5''}$), 8.03 (td, 3J = 7.68 Hz, 4J = 1.73 Hz, 2H, $H^{4,4''}$), 8.64 (d, 3J = 7.96 Hz, 2H, $H^{6,6''}$), 8.75 (ddd, 3J = 4.67 Hz, 4J = 1.56 Hz, 5J = 0.91 Hz, 2H, $H^{3,3''}$), 8.87 (s, 2H, $H^{5',3'}$).
¹³C-NMR	(75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 119.63, 120.76, 124.63, 137.43 (CH), 141.39 (C_q), 149.38 (CH), 154.31, 155.85 (C_q), 166.16 (COOH).
HR-MS	(ESI pos.) m/z = 300.0311 (berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}]^+$: 300.0743); m/z = 278.0114 (berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2]^+$: 278.0924).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400 [v], 3151[w], 3095 [w], 3051 [w], 1707 [m, br.], 1588 [m], 1559 [m], 991 [m], 915 [w], 843 [w], 793 [m], 759 [s].

7.7.3 Darstellung von 118



Es wurden zwei Lösungen hergestellt. Die Terpyridinsäure **115** (500 mg, 1.80 mmol, 0.9 Äq.) wurde in DMF (8 mL) gelöst und HCTU (1.66 g, 4.01 mmol, 2 Äq.) und NMM (405 mg, 4.48 μL , 4.01 mmol, 2 Äq.) zugegeben. In einem zweiten Kolben wurde Tris-(2-aminoethyl)-amin (TAEA) **114** (293 mg, 300 μL , 2.00 mmol, 1 Äq.) in DMF (4.5 mL) gelöst. Diese Lösung wurde nun langsam zu der Terpyridinlösung getropft. Die Reaktion wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das so erhaltene Öl in Wasser (200 mL) aufgenommen, wobei ein beiger Feststoff entstand, der abfiltriert wurde. Das erhaltene Rohprodukt enthielt noch Reste des eingesetzten TAEAs, welches durch die Reinigung mittels einer Kugelrohrdestillation ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 7.3 \times 10^{-1}\text{ mbar}$; Sdp. TAEA) entfernt werden konnte. Die Terpyridinverbindung **118** (723 mg, 1.78 mmol, 89 %) konnte als beiger watteartiger Feststoff gewonnen werden.

R_f 0.59 (Alox, Cyclohexan/Ethylacetat 1:3)

Smp. 185-187 $^{\circ}\text{C}$

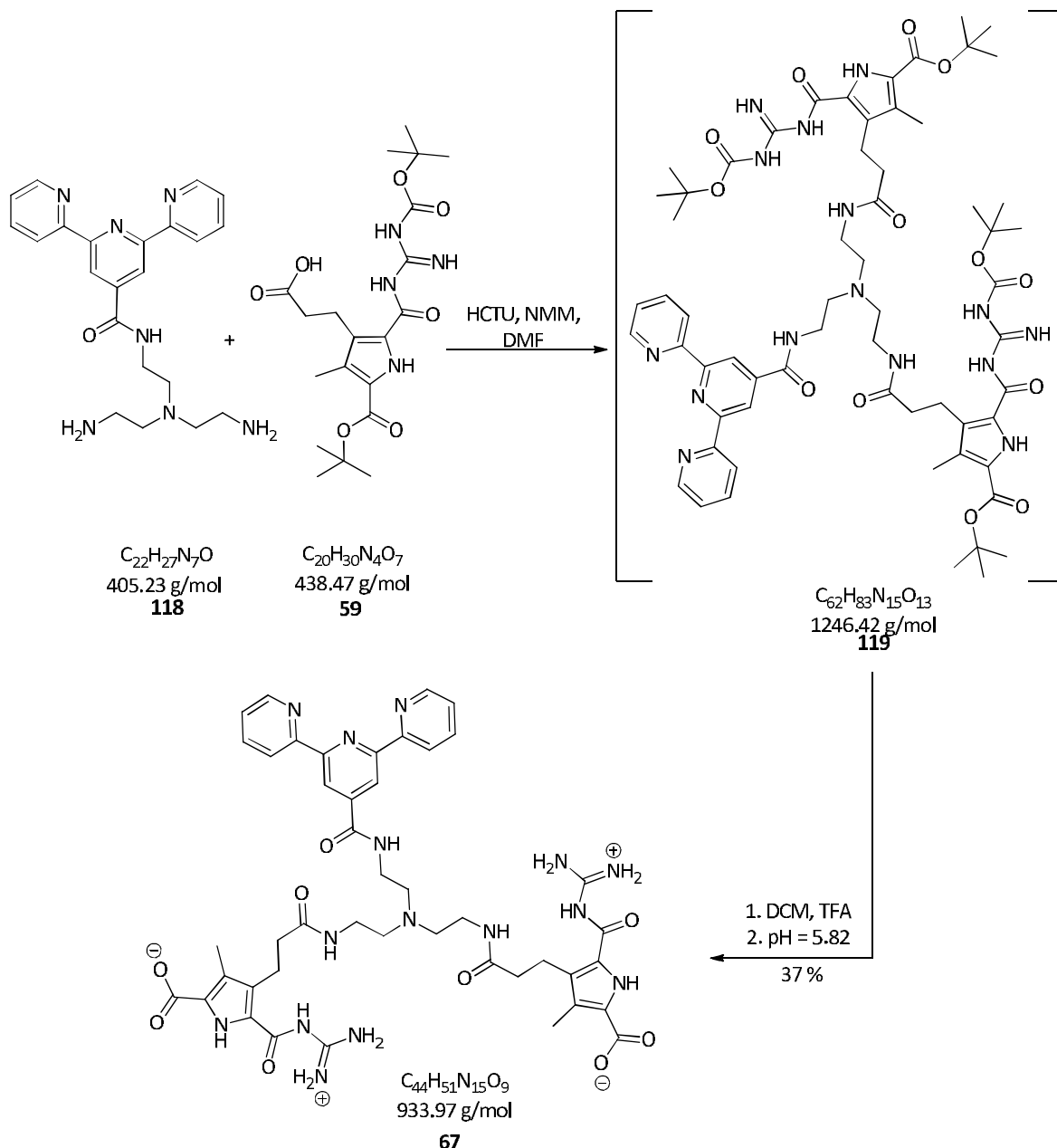
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 2.73$ (t, $^3J = 7.39\text{ Hz}$, 2H, CONH-CH₂-CH₂-N), 2.92 (m, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 3.21-3.32 (m, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 3.45-3.51 (m, 2H, CONH-CH₂-CH₂-N), 7.54 (ddd, $^3J = 7.49\text{ Hz}$, $^4J = 4.69\text{ Hz}$, $^5J = 1.01\text{ Hz}$, 2H, $H^{5,5''}$), 8.04 (td, $^3J = 7.65\text{ Hz}$, $^4J = 1.78\text{ Hz}$, 2H, $H^{4,4''}$), 8.66 (d, $^3J = 7.97\text{ Hz}$, 2H, $H^{6,6''}$), 8.76 (ddd, $^3J = 4.71\text{ Hz}$, $^4J = 1.62\text{ Hz}$, $^5J = 0.86\text{ Hz}$, 2H, $H^{3,3''}$), 8.87 (s, 2H, $H^{5',3'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 36.64$, 51.24, 53.37, 64.35 (CH₂), 109.59, 120.20, 124.03 (CH), 127.88 (C_q), 129.75, 141.46 (CH), 149.37, 155.52, 162.29 (C_q).

HR-MS (ESI pos.) $m/z = 406.21$ (berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{O}]^+$: 406.23).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3595 [m], 3297 [m], 3212 [w], 1654 [m], 1621 [m], 1531 [w], 1475 [m], 1395 [m], 1018 [m], 943 [w], 825 [s], 740 [m].

7.7.4 Darstellung des Terpyridin-Zwitterions 67



Der Terpyridinbaustein **118** (200 mg, 0.493 mmol, 1 Äq.), der Triester **59** (497 mg, 1.13 mmol, 2.3 Äq.), HCTU (612 mg, 1.48 mmol, 3 Äq.) und NMM (149 mg, 165 μ L, 1.48 mmol, 3 Äq.) wurden in DMF (10 mL) gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Ninhydrin auf freie Amine getestet. Nach einem negativen Test wurde der Lösung Eiswasser (40 mL) zugegeben und der erhaltene weiße Feststoff abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt **119** wurde ohne weitere Reinigung in DCM (5 mL) gelöst und TFA (5 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene ockerfarbene Feststoff lyophilisiert. Der Feststoff

wurde in Methanol (20 mL) und TFA (1 %) suspendiert und Wasser (60 mL) wurde zugegeben, so dass eine klare gelbe Lösung entstand. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.82 eingestellt und der entstandene Niederschlag über einen Nylonfilter abfiltriert. Da der so erhaltene beige lackartige Feststoff nicht vom Filter isoliert werden konnte, wurde der Feststoff in DMSO gelöst und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Zwitterion **67** (172 mg, 0.184 mmol, 37 %) konnte so als gelber folienartiger Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 88 % erhalten werden.

R_f 0.45 (RP 18, MeOH)

Smp. 285-286 °C

*Aufgrund der Aggregation des Moleküls **67** sind die Signale fast alle breite Singulets.*

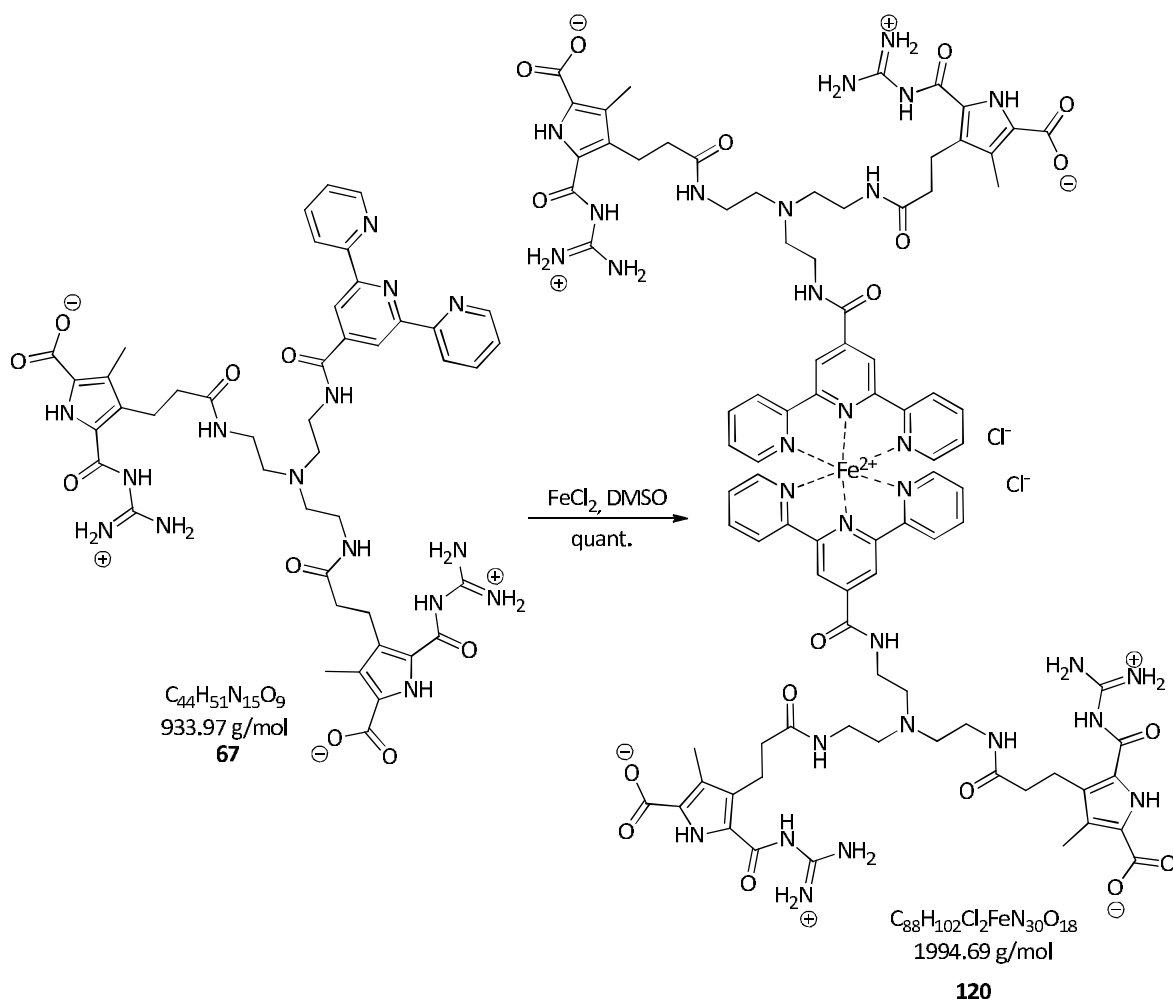
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.24 (s, 6H, Pyrrol-CH₃), 2.39 (t, ³J = 7.77 Hz, 6H, CH₂), 2.60 (s, 4H, CH₂), 2.91-3.01 (m, 8H, CH₂), 3.17 (s, 2H, CH₂), 7.98-8.04 (s, 4H, H^{5,5''}, H^{4,4''}), 9.09 (s, 2H, H^{6,6''}), 9.76 (s, 2H, H^{3,3''}), 10.12 (s, 2H, H^{5',3'}), 12.14 (s, 1H, NH), 12.67 (s, 4H, NH), 14.65 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.18 (CH₃), 20.57, 34.09, 35.66, 37.78, 52.89 (CH₂), 118.20 (CH), 118.58, 118.76 (C_q), 120.89 (CH), 122.85 (C_q), 124.57 (CH), 129.34, 133.55 (C_q), 137.41 (CH), 144.01 (C_q), 149.26 (CH), 154.59, 155.59 (C_q), 156.55, 164.77, 166.57, 171.77, 174.17 (C=O, C=N).

HR-MS (MALDI) *m/z* = 583.0883 (berechnet für [C₄₄H₅₅N₁₅O₉ + 2 x TFA]²⁺: 583.0998).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3390 [w], 3214 [s, br.], 2920 [w], 2850 [w], 2746 [v], 1713 [m], 1653 [s], 1566 [m], 1441 [m], 1330 [s], 1271 [s], 1219 [m], 1178 [m], 1015 [m], 948 [m], 815 [m], 764 [m].

7.7.5 Darstellung des Metallopolymers 120



Das Zwitterion **67** (6.98 mg, 7.47 μmol , 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (530 μL) gelöst und eine Lösung von Eisen(II)chlorid (0.57 mg, 4.49 μmol , 0.6 Äq.) in trockenem DMSO (20 μL) wurde zugegeben. Die leicht gelbe Lösung wurde direkt dunkelviolett und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **120** (12.0 mg, 6.01 μmol , 81 %) konnte als violetter Film erhalten werden.

R_f --

Smp. 270 °C (Zersetzung)

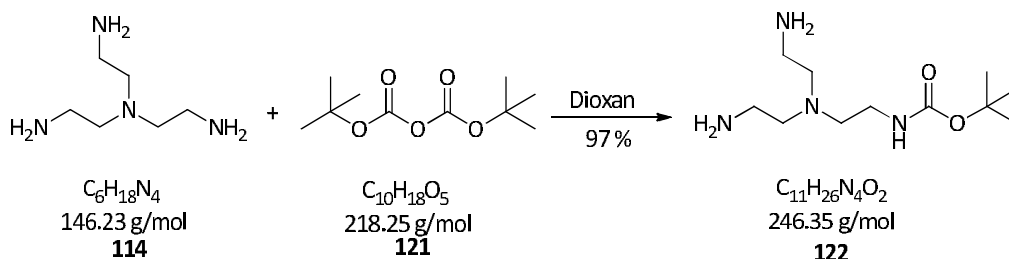
Aufgrund des Terpyridin-Eisen-Komplexes werden die Signale sehr breit, daher ist es bei dem Molekül **120** nicht möglich, die Verhältnisse der einzelnen Protonen im ^1H -NMR zu bestimmen.

^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 2.21 (s, Pyrrol- CH_3), 2.38 (s, Pyrrol- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.90-3.02 (m, CH_2), 7.15 (s, $\text{H}^{5,5''}$), 7.69 (s, $\text{H}^{6,6''}$), 8.88 (s, $\text{H}^{4,4''}$), 9.12 (s, $\text{H}^{3,5'}$), 9.77 (s, NH), 10.10 (s, $\text{H}^{3,3''}$), 12.16 (s, NH), 12.67 (s, NH), 14.63 (s, NH).

^{13}C-NMR	(150 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.94 (CH_3), 20.25, 26.49, 33.47, 51.04 (CH_2), 118.56 (CH), 121.04, 121.95 (C_q), 122.65 (CH), 125.50 (C_q), 129.04 (CH), 131.86 (C_q), 132.81 (CH), 133.28 (C_q), 156.28 (CH), 160.84, 161.82, 166.24, 172.69, 173.88 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$).
HR-MS	(MALDI) m/z = 823.1208 (berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{FeN}_{11}\text{O}_6]^+$: 823.181); m/z = 961.277 (berechnet für $[\text{C}_{88}\text{H}_{102}\text{FeN}_{30}\text{O}_8]^{2+}$: 961.366).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3399 [w], 3184 [s, br.], 3002 [w], 2928 [w], 2749 [w], 1709 [m], 1658 [s], 1599 [m], 1442 [m], 1334 [s], 1272 [s], 1218 [m], 1173 [m], 1022 [m], 951 [m], 813 [m], 766 [m].

7.8 SYNTHESE DES ZIELMOLEKÜLS 66

7.8.1 Darstellung von Mono-*N*-Boc TAEA **122**^[169]



Zu einer rührenden Lösung aus Tris-(2-amino-ethyl)amin **114** (5.10 mL, 35.0 mmol, 1 Äq.) in Dioxan (30 mL) wurde unter Argonatmosphäre eine Lösung aus Di-*tert*-butyl-dicarbonat **121** (1.22 g, 5.58 mmol, 6.3 Äq.) in Dioxan (30 mL) innerhalb von 2.5 Stunden bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der weiße Rückstand mit Wasser (10 mL) aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert (6 x 15 mL) und die organischen Phasen vereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck konnte das Produkt **122** (1.34 g, 5.44 mmol, 97 %) als farbloses viskoses Öl erhalten werden.

R_f 0.65 (SiO₂, DCM/MeOH 5:1 + 1% NH₃)

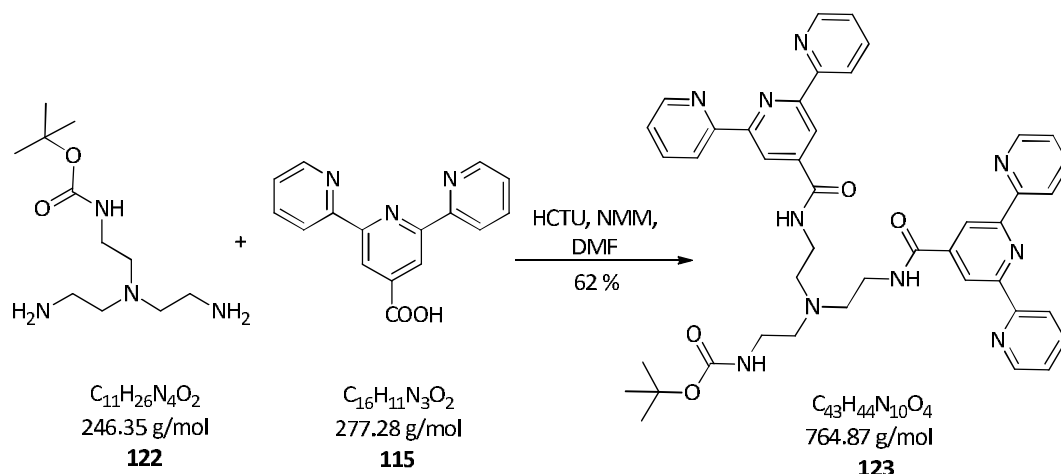
Smp. -

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.42 (s, 9H, ^{*t*}Bu), 2.48-2.56 (m, 6H, 3 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.73 (t, ³J = 5.88 Hz, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 3.13-3.19 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-NH), 5.32 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 28.33 (CH₃), 38.64, 39.39, 53.95, 56.82 (CH₂), 78.93 (C_q), 156.16 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 247.0890 (berechnet für [C₁₁H₂₇N₄O₂]⁺: 247.2129).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3357 [w], 3287 [w], 2920 [w], 2972 [m], 2936 [m], 2871 [w], 2811 [m], 1691 [s], 1521 [m], 1167 [s].

7.8.2 Darstellung von **123**

Mono-*N*-Boc TAEA **122** (500 mg, 2.03 mmol, 1 Äq.), die Terpyridinsäure **115** (1.69 g, 6.09 mmol, 3 Äq.), HCTU (2.94 g, 7.11 mmol, 3.5 Äq.) und NMM (718 mg, 781 μ L, 7.11 mmol, 3.5 Äq.) wurden in DMF (20 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Lösung wurde mit Ninhydrin auf freie Amine getestet. Nach einem negativen Test wurde der Lösung Eiswasser (200 mL) zugegeben. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde abfiltriert. Der so erhaltene gelbe, klebrige Feststoff wurde in DCM (200 mL) suspendiert und filtriert. So konnte eine orange Lösung und ein gelber Feststoff (Edukt + etwas Produkt) erhalten werden. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und es wurde ein oranges Öl erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Öls (Alox, Ethylacetat/Cyclohexan 6:3 \rightarrow Ethylacetat/Methanol 50:50) konnte das Produkt **123** (966 mg, 1.26 mmol, 62 %) als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

R_f 0.89 (Alox, Ethylacetat/Methanol 1:1)

Smp. 122 °C

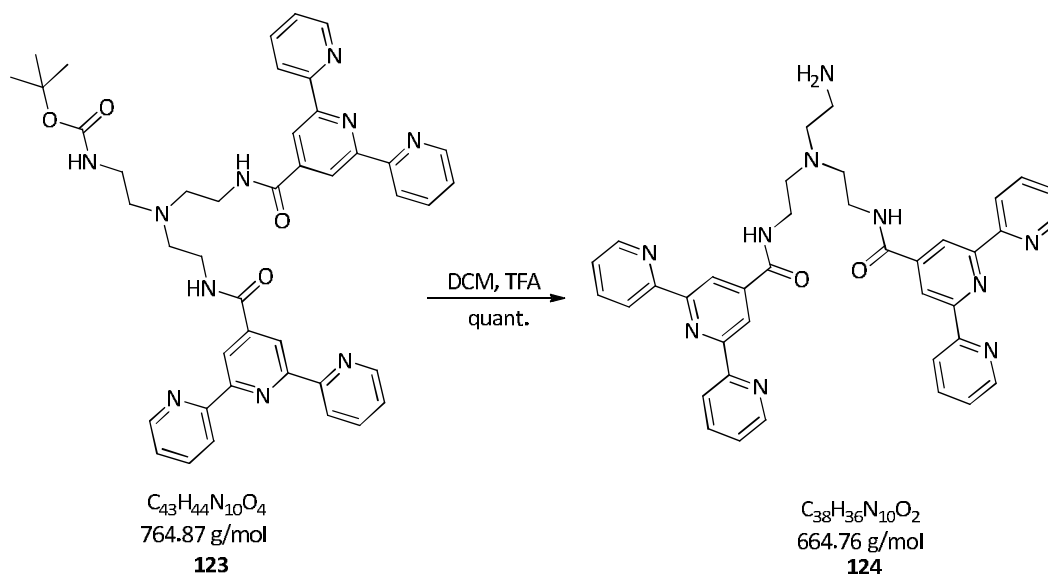
¹H-NMR (300 MHz DMSO) δ = 1.29 (s, 9H, ^tBu), 2.57 (t, ³J = 6.69 Hz, 2H, H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.62-2.69 (m, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.78 (t, ³J = 6.56 Hz, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 3.04-3.11 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-NH), 7.49 (ddd, ³J = 7.48 Hz, ⁴J = 4.83 Hz, ⁵J = 1.12 Hz, 4H, H^{5,5''}), 7.99 (td, ³J = 7.66 Hz, ⁴J = 1.78 Hz, 4H, H^{4,4''}), 8.57 (d, ³J = 7.92 Hz, 4H, H^{6,6''}), 8.71 (ddd, ³J = 4.63 Hz, ⁴J = 1.46 Hz, ⁵J = 0.63 Hz, 4H, H^{3,3''}), 8.77 (s, 4H, H^{5',3'}), 9.00 (t, ³J = 5.31 Hz, 3H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz DMSO) δ = 28.02 (CH₃), 37.77, 52.88, 53.09 (CH₂), 77.30 (C_q), 118.10, 120.76, 124.45, 137.29 (CH), 143.98 (C_q), 149.15 (CH), 154.48, 155.48 (C_q), 162.17, 164.62 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 787.3554 (berechnet für $[\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Na}]^+$: 787.3439);
 m/z = 765.373963 (berechnet für $[\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_{10}\text{O}_4]^+$: 765.3620).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3289 [w, br.], 3064 [w], 2933 [w], 1653 [m], 1585 [m], 1538 [s, br.],
991 [w], 839 [s], 797 [m], 762 [m], 735 [m].

7.8.3 Darstellung von 124



Die geschützte Terpyridinverbindung **123** (400 mg, 0.522 mmol) wurde in DCM (5 mL) und TFA (5 ml) gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Ein Test mit Ninhydrin und eine DC-Kontrolle (Alox, Ethylacetat/MeOH 50:50) bestätigten das Ende der Reaktion. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene orange Öl lyophilisiert. Das Produkt **124** (345 mg, 0.518 mmol, quant.) konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

R_f 0.13 (Alox, Ethylacetat/Methanol 1:1)

Smp. 233 °C

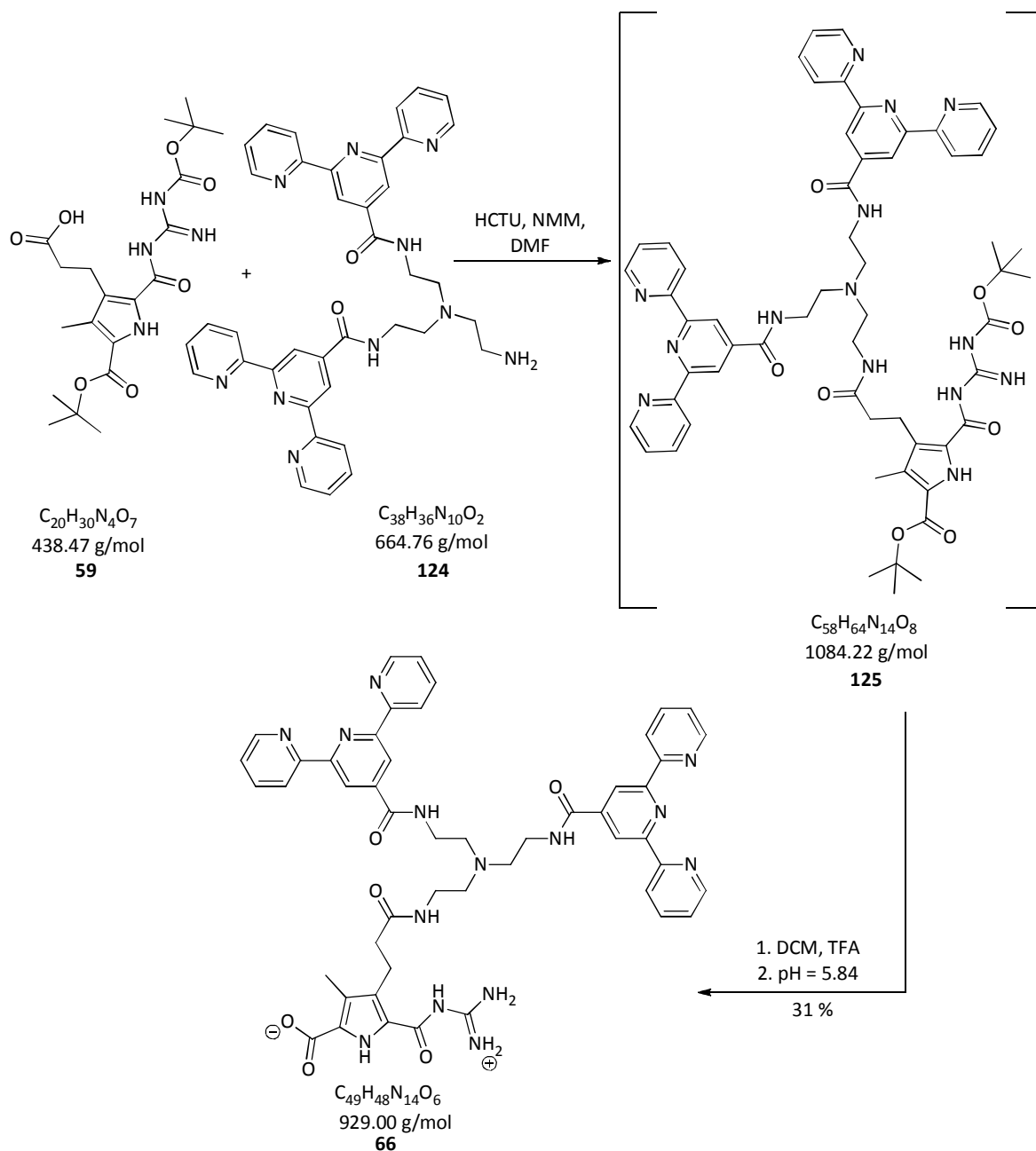
¹H-NMR (300 MHz DMSO) δ = 2.53 (m, 2H, H₂N-CH₂-CH₂-N), 3.65-3.84 (m, 10H, 3 x H₂N-CH₂-CH₂-N, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 7.68-7.72 (m, 4H, H^{5,5''}), 8.19-8.25 (m, 4H, H^{4,4''}), 8.63 (s, 2H, NH), 8.76-8.79 (m, 8H, H^{6,6''}, H^{3,3''}), 8.92 (s, 4H, H^{5',3'}), 9.65 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz DMSO) δ = 33.15, 34.27, 51.37 (CH₂), 120.33, 122.77, 126.08, 141.44 (CH), 143.66 (C_q), 1446.46 (CH), 157.96, 158.46 (C_q), 160.86, 164.07 (C=O).

HR-MS (ESI pos.) m/z = 687.2535 (berechnet für [C₃₈H₃₆N₁₀O₂Na]⁺: 687.2915); m/z = 665.2738 (berechnet für [C₃₈H₃₇N₁₀O₂]⁺: 665.3095).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3227 [v], 3063 [w], 2642 [w, br.], 2046 [w], 1671 [s], 1602 [s], 1555 [m], 1528 [s], 993 [w], 833 [w], 789 [s], 760 [s], 719 [m].

7.8.4 Darstellung des Terpyridin-Zwitterions 66



Die Terpyridinverbindung **124** (167 mg, 251 μ mol, 1 Äq.), der Triester **59** (145 mg, 0.330 mmol, 1.3 Äq.), HCTU (260 mg, 0.628 mmol, 2.5 Äq.) und NMM (125 mg, 138 μ L, 0.628 mmol, 2.5 Äq.) wurden in DMF (5 mL) gelöst und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zu der braunen Lösung wurde Eiswasser (40 mL) gegeben und der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt **125** wurde ohne weitere Reinigung in DCM (5 mL) gelöst und TFA (5 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene braune Feststoff lyophilisiert. Der Feststoff wurde in Methanol (15 mL) und TFA (1 %) suspendiert und Wasser (25 mL) wurde zugegeben, so dass eine klare Lösung entstand. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.83

eingestellt und der entstandene Niederschlag über einen Nylonfilter abfiltriert. Da der so erhaltene beige Feststoff wurde mittels MPLC (RP 18, 30 % MeOH + 0.05 % TFA/70 % H₂O + 0.05 % TFA → 100 % MeOH + 0.05 % TFA) gereinigt. Im Anschluss wurde der Feststoff in Methanol (20 mL) und TFA (1 %) gelöst und Wasser (60 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.84 eingestellt und der entstandene weiße Niederschlag über einen Nylonfilter abfiltriert. Das Zwitterion **66** (72.0 mg, 77.5 µmol, 31 %) konnte so als beiger Feststoff mit einer HPLC-Reinheit von 94 % erhalten werden.

R_f 0.06 (RP 18, MeOH + 2 % TFA)

Smp. 268 °C

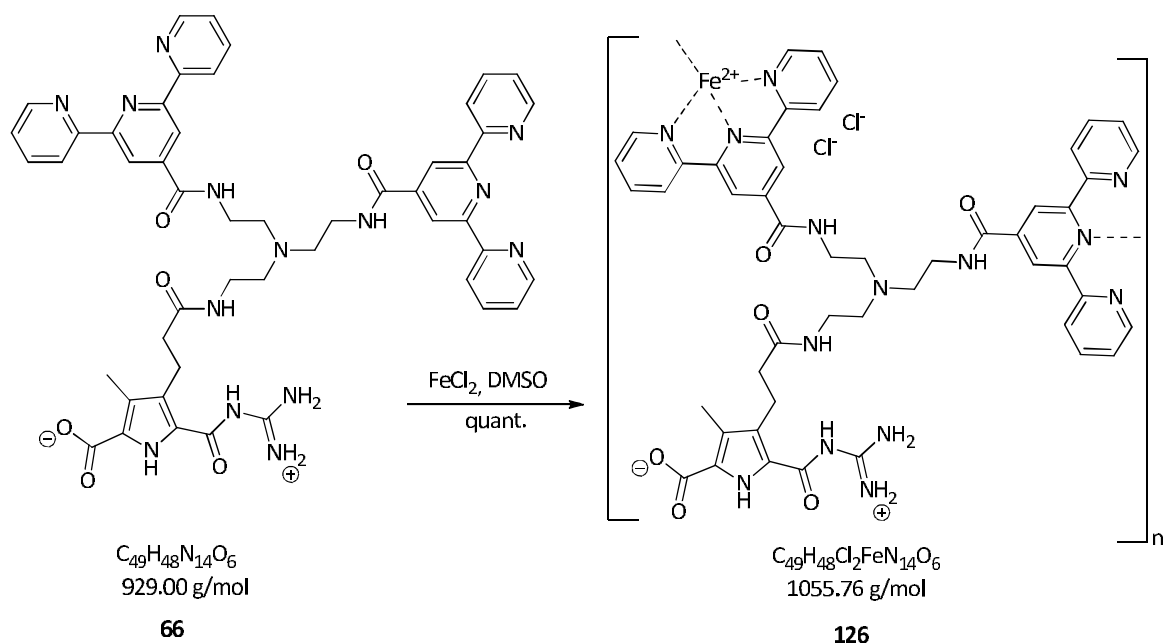
¹H-NMR (600 MHz DMSO) δ = 2.25 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.38 (t, ³J = 7.77 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.65 (t, ³J = 6.69 Hz, 2H, H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.78 (t, ³J = 6.56 Hz, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.86-2.89 (m, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.96 (t, ³J = 7.84 Hz, 2H, Pyrrol-CH₂), 3.19-3.22 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-NH), 7.45-7.47 (m, 4H, H^{5,5''}), 7.94-7.98 (m, 4H, H^{4,4''}), 8.53-8.55 (m, 4H, H^{6,6''}), 8.63 (s, 2H, NH), 8.66-8.68 (m, 4H, H^{3,3''}), 8.81 (s, 4H, H^{5',3'}), 8.97 (t, ³J = 5.31 Hz, 3H, NH), 10.11 (s, 2H, NH), 12.55 (s, 1H, NH), 14.64 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz DMSO) δ = 9.09 (CH₃), 20.97, 33.96, 35.52, 37.64, 52.76 (CH₂), 118.06 (CH), 118.44, 118.62 (C_q), 120.75 (CH), 120.89, 122.71 (C_q), 124.43 (CH), 129.20, 133.99 (C_q), 137.27 (CH), 143.87 (C_q), 149.12 (CH), 154.45, 155.46 (C_q), 156.41, 160.89, 164.63, 166.43, 171.63, 174.03 (C=O, C=N).

HR-MS (MALDI) m/z = 951.3786 (berechnet für [C₄₉H₄₈N₁₄O₆Na]⁺: 951.3773); m/z = 929.4016 (berechnet für [C₄₉H₄₉N₁₄O₆]⁺: 929.3954).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3332 [w], 3185 [m, br.], 3048 [w], 2931 [w], 2744 [w], 1653 [s], 1586 [w], 1467 [m], 1333 [s], 1271 [s], 993 [w], 890 [w], 797 [m], 761 [m].

7.8.5 Darstellung des Metallopolymers 126



Das Zwitterion **66** (15.0 mg, 16.1 μmol , 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (10 mL) gelöst und eine Lösung von Eisen(II)chlorid (2.66 mg, 20.9 μmol , 1.3 Äq.) in trockenem DMSO (5 mL) wurde zugegeben. Die gelbe Lösung wurde direkt dunkelviolet und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **126** (17.0 mg, 16.1 μmol , quant.) konnte als dunkelviolet metallisch-schimmernder Feststoff erhalten werden.

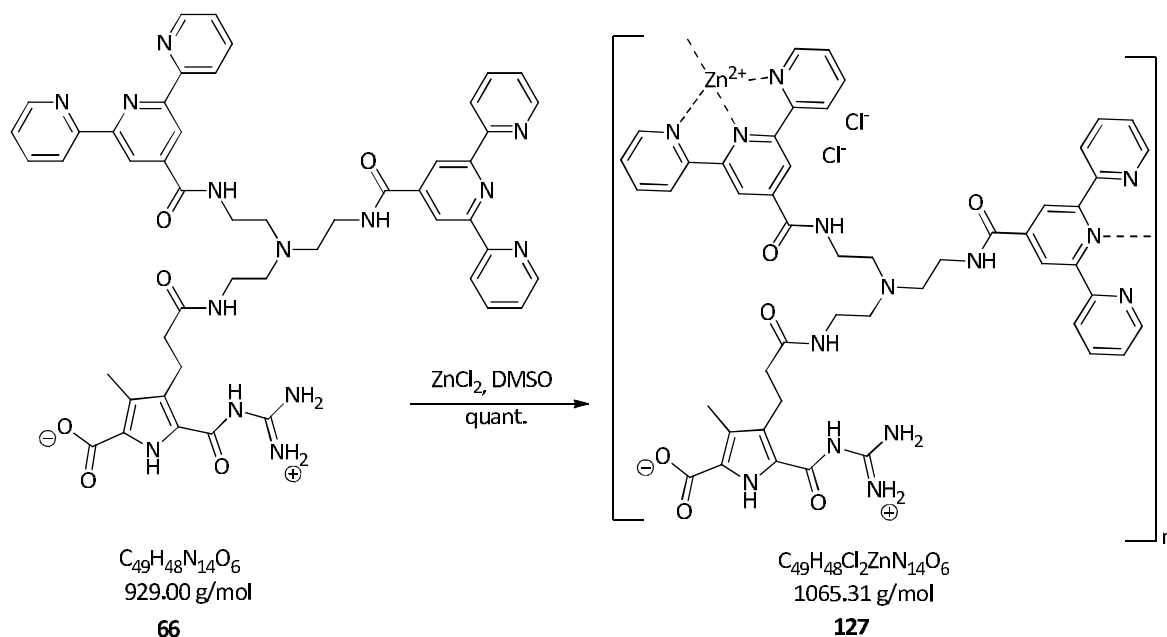
Smp. 312 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 2.24 (s, 3H, Pyrrol- CH_3), 2.38 (s, 2H, Pyrrol- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.71-2.94 (m, 14H, CH_2), 7.19 (s, 4H, $H^{5,5''}$), 7.82 (s, 4H, $H^{6,6''}$), 8.01 (s, 4H, $H^4, 4''$), 8.95 (s, 4H, $H^{3,3''}$), 9.83 (s, 3H, NH), 9.98 (s, 4H, $H^{3,3''}$), 12.06 (s, 2H, NH), 12.65 (s, 1H, NH), 14.62 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 8.86 (CH_3), 20.12, 33.69, 35.49 (CH_2), 118.16, 118.37 (C_q), 121.61 (CH), 122.54 (C_q), 123.98, 127.45 (CH), 128.94, 133.13 (C_q), 138.63, 152.44 (CH), 156.51, 157.01, 159.59, 160.68, 166.14, 173.73 (C=O, C=N).

HR-MS (MALDI) m/z = 1019.167 (berechnet für $[\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{FeCl}]^+$: 1019.310).

FT-IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3338 [w], 3177 [m, br.], 3005 [w], 2911 [w], 2733 [w], 1713 [s], 1660 [m], 1597 [m], 1427 [s], 1336 [s], 1272 [s], 1022 [s], 951 [m], 796 [m], 764 [m].

7.8.6 Darstellung des Metallopolymers **127**

Das Zwitterion **66** (8.64 mg, 9.30 μmol , 1 Äq.) wurde in trockenem DMSO (500 μL) gelöst und eine Lösung von Zink(II)chlorid (1.64 mg, 12.0 μmol , 1.3 Äq.) in trockenem DMSO (50 μL) wurde zugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Metallopolymer **127** (9.85 mg, 9.24 μmol , quant.) konnte als braun schimmernder Feststoff erhalten werden.

R_f -

Smp. 282 °C

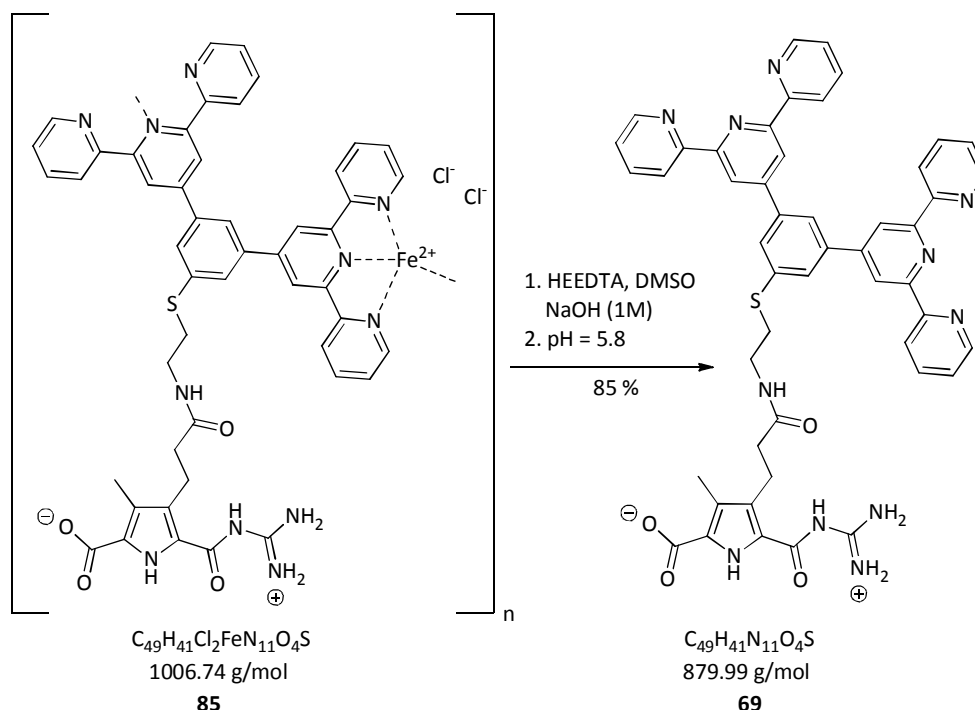
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 2.24 (s, 3H, Pyrrol-CH₃), 2.38 (s, 2H, Pyrrol-CH₂-CH₂), 2.69 (s, 2H, H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.80 (s, 4H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N), 2.87-2.95 (m, 6H, 2 x H₂N-CH₂-CH₂-N, Pyrrol-CH₂), 3.13-3.27 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-NH), 7.85-7.91 (m, 4H, H^{5,5''}), 8.27-8.35 (m, 4H, H^{6,6''}), 8.61 (s, 4H, H^{4,4''}), 8.72 (s, 1H, NH), 8.83-8.88 (m, 4H, H^{3,5'}), 8.94 (s, 4H, H^{3,3''}), 9.01 (s, 1H, NH), 9.05 (s, 1H, NH), 9.08 (s, 1H, NH), 10.11 (s, 1H, NH), 12.65 (s, 2H, NH), 14.62 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.15 (CH₃), 20.52, 33.71, 35.83, 38.45, 53.55 (CH₂), 118.66 (C_q), 120.54 (CH), 120.67 (C_q), 122.38 (CH), 122.87 (C_q), 127.48 (CH), 127.59, 129.19, 133.46, 134.05 (C_q), 140.82 (CH), 146.48, 148.16 (C_q), 148.84 (CH), 156.43, 161.05, 163.32, 166.47, 172.09, 174.08 (C=O, C=N).

HR-MS	(MALDI) $m/z = 720.101$ (berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_9\text{O}_2\text{ZnCl}]^+$: 720.157); $m/z = 526.071$ (berechnet für $[\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{NaO}_6\text{ZnCl}]^{2+}$: 526.137).
FT-IR	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3348 [w], 3163 [m, br.], 3042 [w], 3000 [w], 2954 [w], 2863 [w], 2737 [w], 1713 [m], 1663 [m], 1598 [s], 1557 [s], 1438 [s], 1334 [s], 1272 [s], 1091 [m], 898 [m], 798 [m], 764 [m].

7.9 SYNTHESE DES ZWITTERIONS AUSGEHEND VOM METALLOPOLYMER

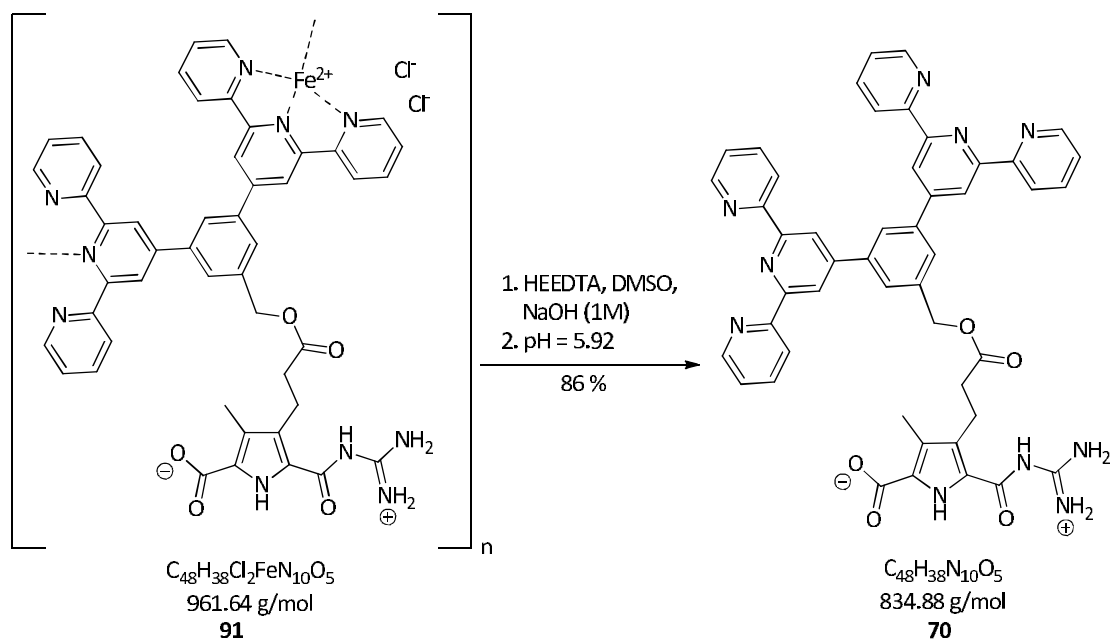
7.9.1 Darstellung des Zwitterions 69 aus dem Metallopolymer 85



Es wurden 20.0 mg (19.8 μmol) des Metallopolymers **85** in DMSO (20 mL) unter Rühren gelöst, so dass eine dunkel lilafarbene Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurden 15 mL einer HEEDTA-Lösung (2.26 g gelöst in 20 mL 1 M NaOH) zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine klare nur leicht lilafarbene Lösung entstand. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt, der so erhaltene Feststoff in Methanol + TFA (1 %) (15 mL) gelöst und Wasser (25 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.8 eingestellt, der entstandene Feststoff über einen Nylonfilter abfiltriert und getrocknet. Das Zwitterion **69** konnte als lilafarbener Feststoff in einer Ausbeute von 85 % (15.0 mg, 17.0 μmol) erhalten werden.

Charakterisierung siehe Kapitel **7.4.4**.

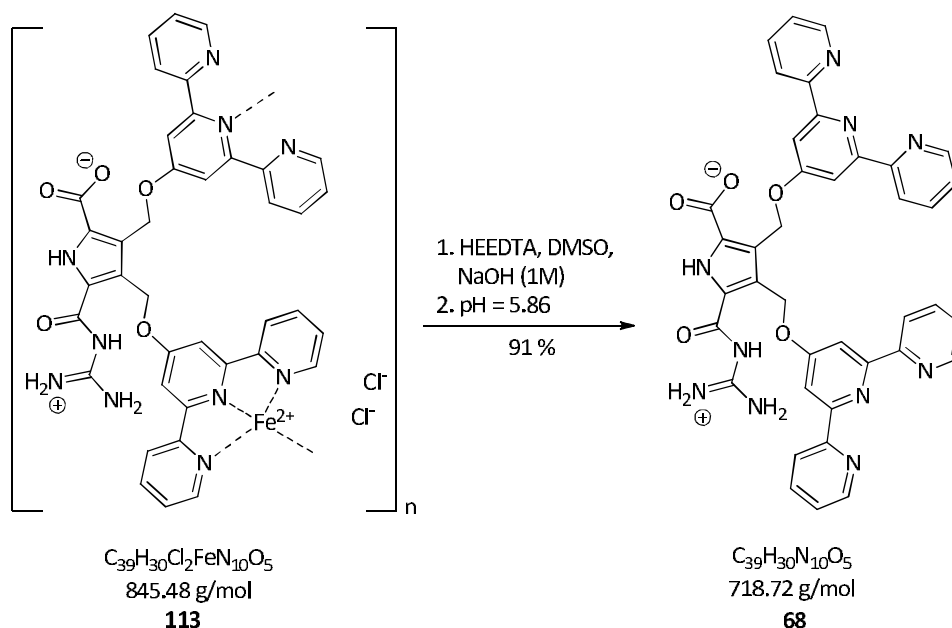
7.9.2 Darstellung des Zwitterions **70** aus dem Metallopolymer **91**



Es wurden 30.0 mg (31.1 μmol) des Metallopolymers **91** in DMSO (15 mL) unter Rühren gelöst, so dass eine dunkel lilafarbene Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurden 10 mL einer HEEDTA-Lösung (2.26 g gelöst in 20 mL 1 M NaOH) zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine klare leicht gelbe Lösung entstand. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt, der so erhaltene Feststoff in Methanol + TFA (1 %) (15 mL) gelöst und Wasser (25 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.92 eingestellt, der entstandene Feststoff über einen Nylonfilter abfiltriert und getrocknet. Das Zwitterion **70** konnte als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 86 % (22.0 mg, 26.0 μmol) erhalten werden.

Charakterisierung siehe Kapitel **7.5.4**.

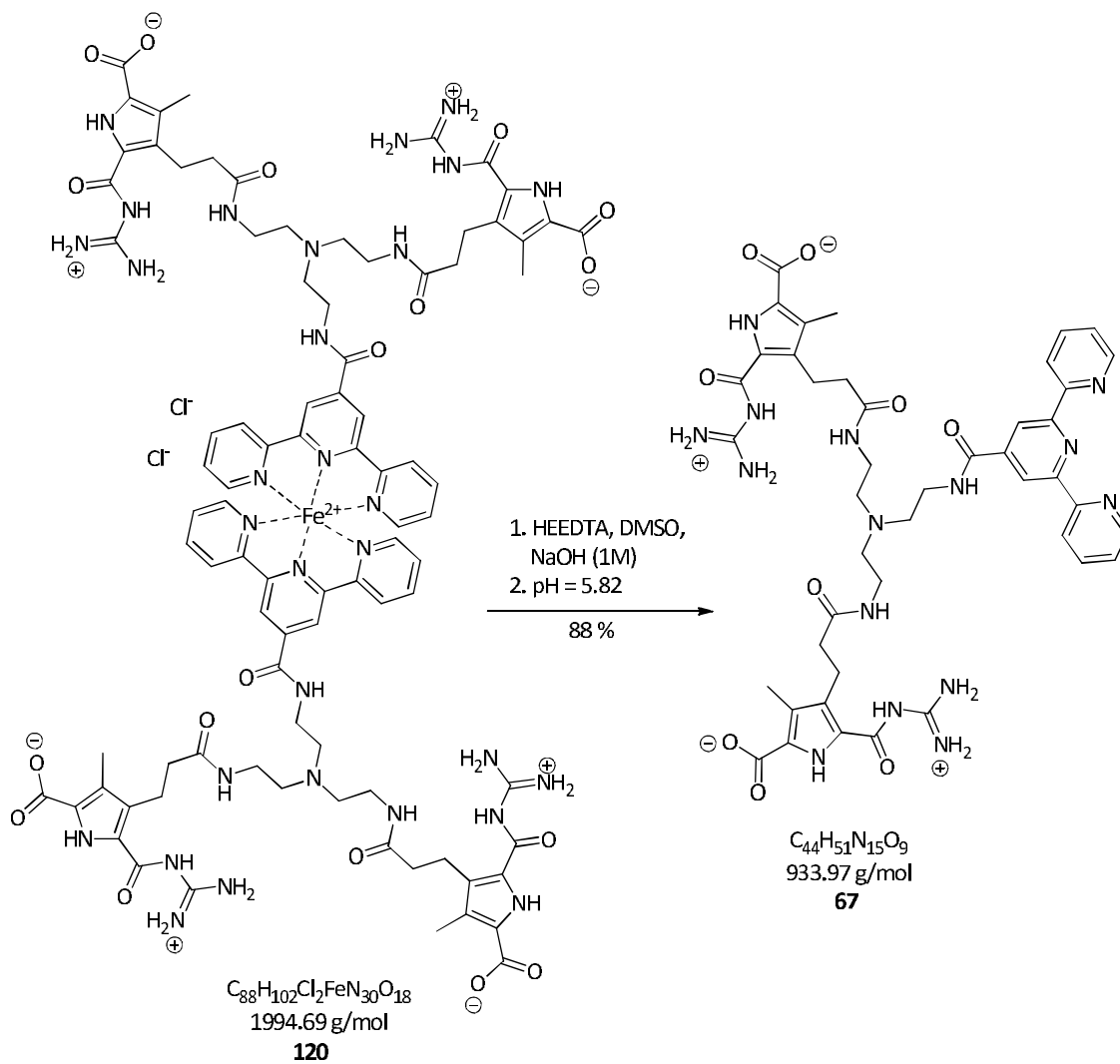
7.9.3 Darstellung des Zwitterions 68 aus dem Metallopolymer 113



Es wurden 25.0 mg (29.5 μ mol) des Metallopolymers **113** in DMSO (15 mL) unter Rühren gelöst, so dass eine dunkel lilafarbene Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurden 10 mL einer HEEDTA-Lösung (2.26 g gelöst in 20 mL 1 M NaOH) zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine klare farblose Lösung entstand. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt, der so erhaltene Feststoff in Methanol + TFA (1 %) (15 mL) gelöst und Wasser (25 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.86 eingestellt, der entstandene Feststoff über einen Nylonfilter abfiltriert und getrocknet. Das Zwitterion **68** konnte als leicht rosafarbener watteartiger Feststoff in einer Ausbeute von 91 % (19.0 mg, 26.4 μ mol) erhalten werden.

Charakterisierung siehe Kapitel 7.6.7.

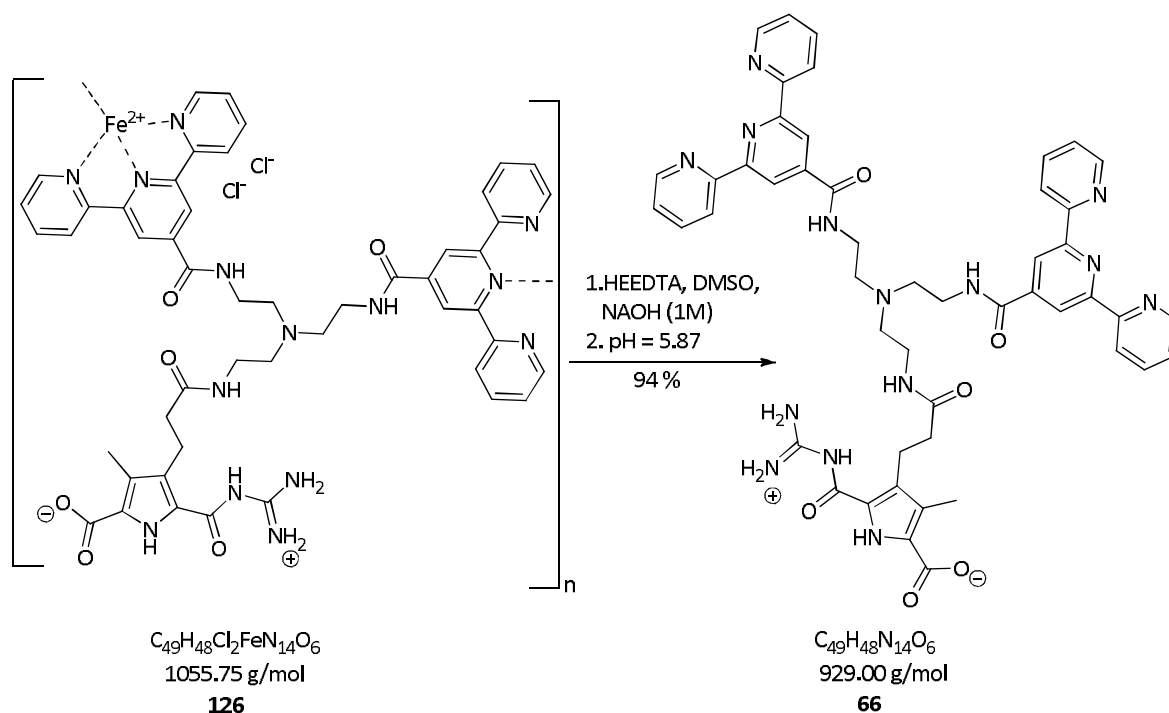
7.9.4 Darstellung des Zwitterions 67 aus dem Metallopolymer 120



Es wurden 113 mg (0.106 mmol) des Metallopolymers **120** in DMSO (20 mL) unter Rühren gelöst, so dass eine dunkel lilafarbene Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurden 15 mL einer HEEDTA-Lösung (2.26 g gelöst in 20 mL 1 M NaOH) zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine klare leicht gelbe Lösung entstand. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt, der so erhaltene Feststoff in Methanol + TFA (1 %) (30 mL) gelöst und Wasser (50 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.82 eingestellt, der entstandene Feststoff über einen Nylonfilter abfiltriert und getrocknet. Der Feststoff wurde mittels DMSO von dem Filter gelöst und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Zwitterion **67** konnte als beiger folienartiger Feststoff in einer Ausbeute von 93 % (92.0 mg, 98.5 µmol) erhalten werden.

Charakterisierung siehe Kapitel 7.7.4.

7.9.5 Darstellung des Zwitterions 66 aus dem Metallopolymer 126



Es wurden 150 mg (0.136 mmol) des Metallopolymers **126** in DMSO (30 mL) unter Rühren gelöst, so dass eine dunkel lilafarbene Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurden 20 mL einer HEEDTA-Lösung (2.26 g gelöst in 20 mL 1 M NaOH) zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine klare leicht braune Lösung entstand. Das DMSO wurde unter vermindertem Druck entfernt, der so erhaltene Feststoff in Methanol + TFA (1 %) (30 mL) gelöst und Wasser (50 mL) wurde zugegeben. Der pH-Wert wurde auf pH = 5.87 eingestellt, der entstandene Feststoff über einen Nylonfilter abfiltriert und getrocknet. Das **66** konnte als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 94 % (118 mg, 0.127 mmol) erhalten werden.

Charakterisierung siehe Kapitel **7.8.4**.

8.1 HPLC-REINHEITSANALYSEN

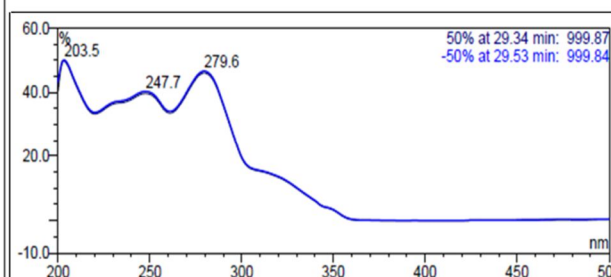
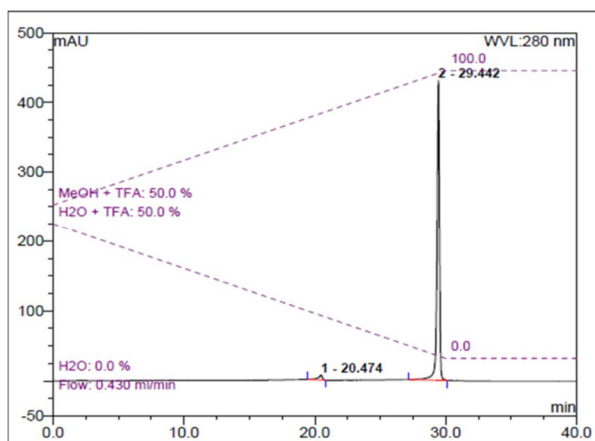


Abb. 8.1 HPLC-Reinheit der Verbindung **69**: Lösungsmittelgradient 50 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 40 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 29.44 min. Reinheit: 280 nm = 96 %.

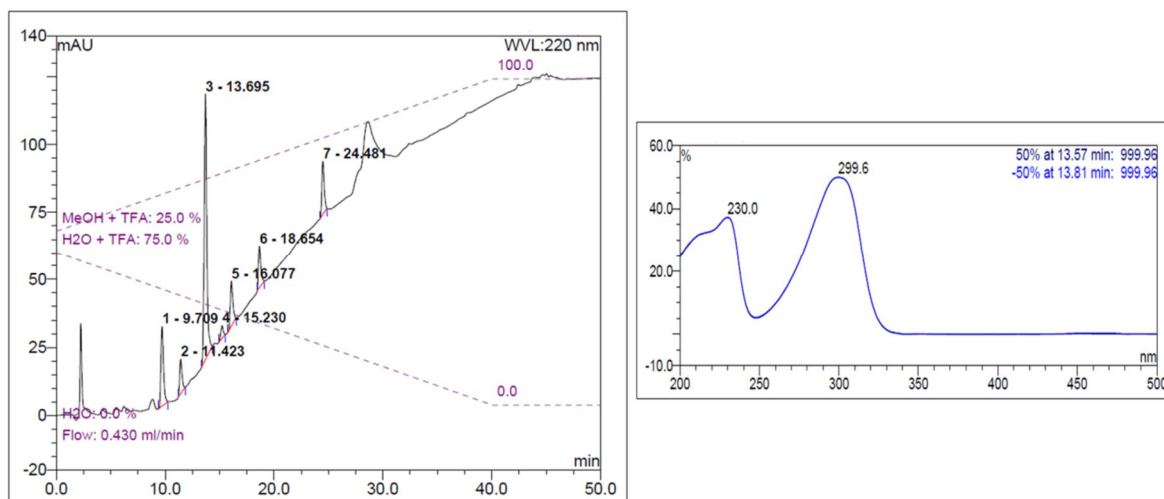


Abb. 8.2 HPLC-Reinheit der Verbindung **70**: Lösungsmittelgradient 25 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 50 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 13.69 min. Reinheit: 220 nm = 50 %.

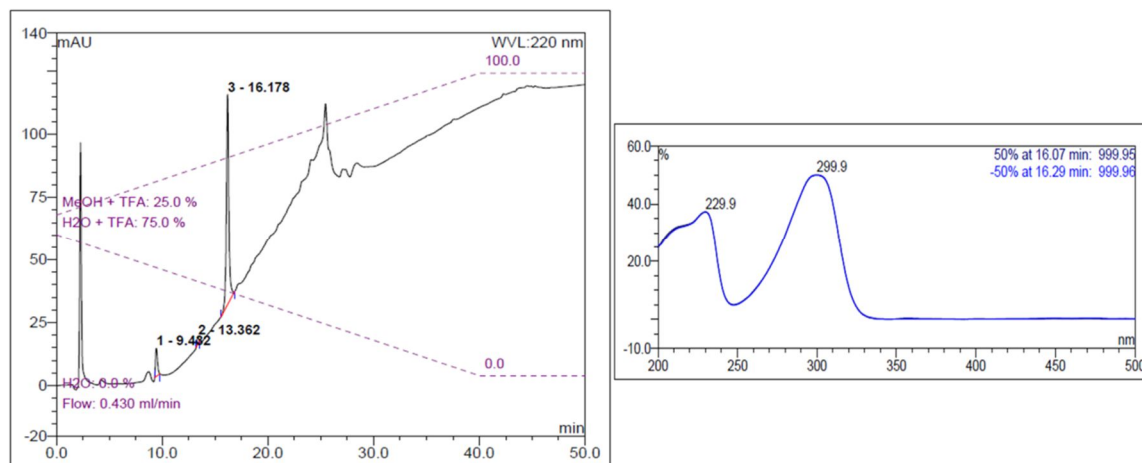


Abb. 8.3 HPLC-Reinheit der Verbindung **70**: Lösungsmittelgradient 25 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 50 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 16.18 min. Reinheit: 220 nm = 86 %.

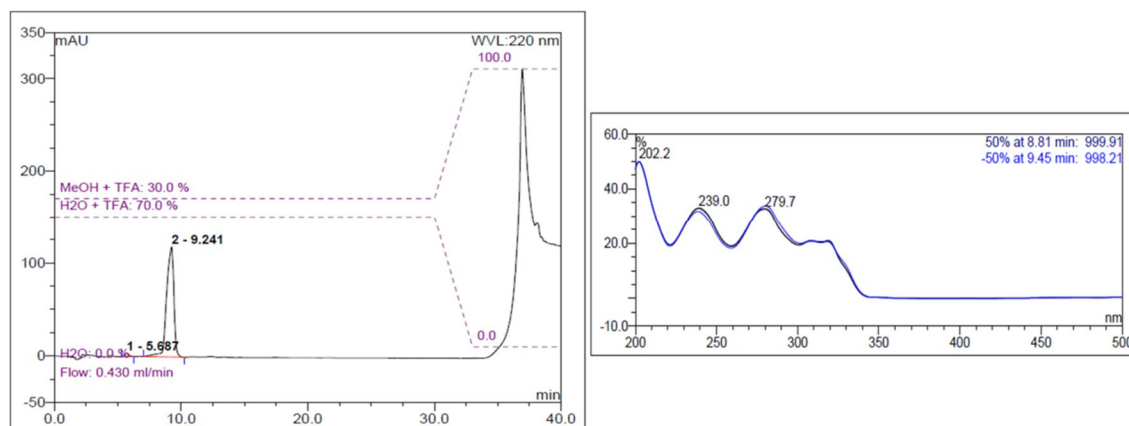


Abb. 8.4 HPLC-Reinheit der Verbindung **68**: Isokratische Bedingungen: 30 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 35 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 9.24 min. Reinheit: 220 nm = 97 %.

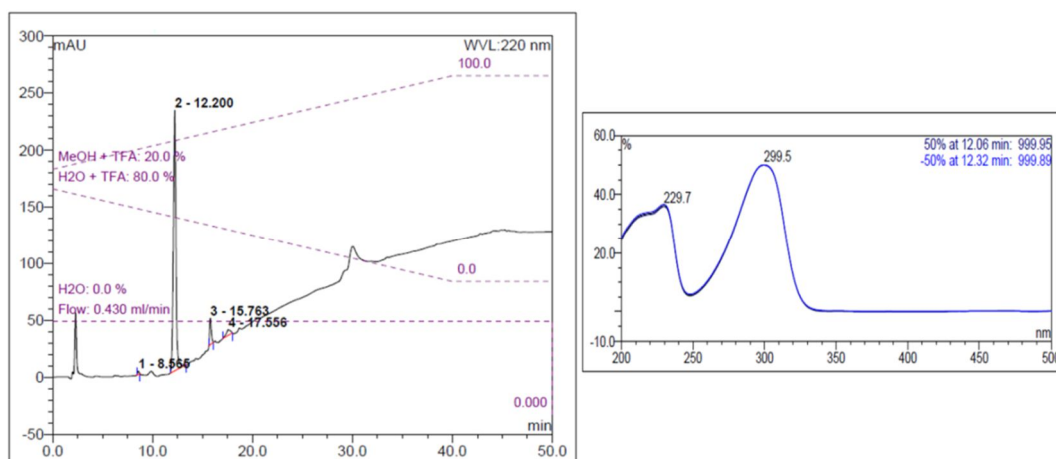


Abb. 8.5 HPLC-Reinheit der Verbindung **67**: Lösungsmittelgradient 20 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 50 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 12.20 min. Reinheit: 220 nm = 88 %.

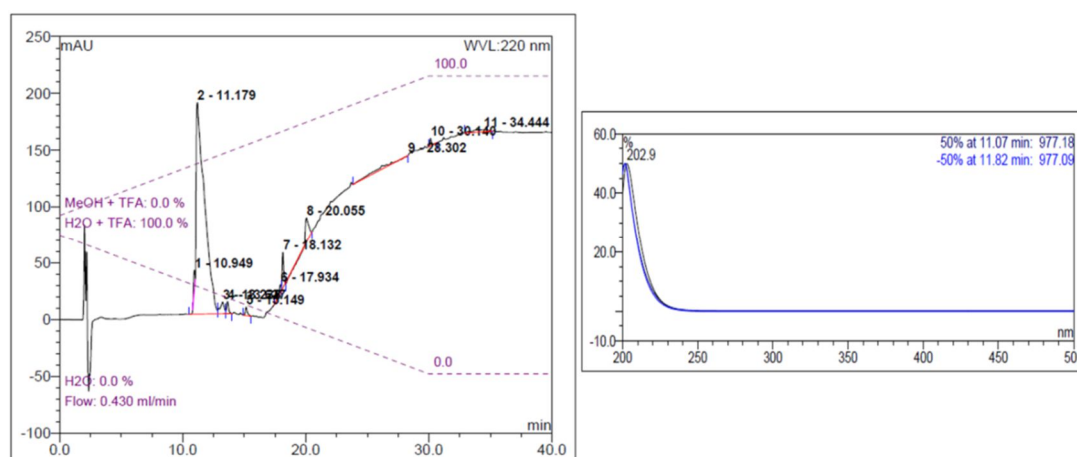


Abb. 8.6 HPLC-Reinheit der Verbindung **122**: Lösungsmittelgradient 0 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 40 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 11.18 min. Reinheit: 220 nm = 89 %.

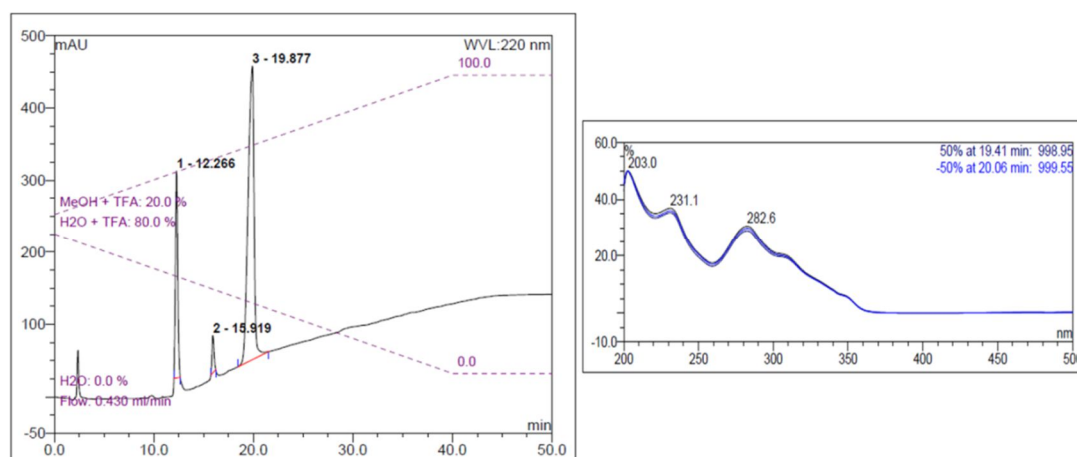


Abb. 8.7 HPLC-Reinheit der Verbindung **66**: Lösungsmittelgradient 20 %- 100 % MeOH + 0.05 % TFA; Laufzeit = 50 Minuten bei einem Fluss von 0.43 mL/min. R_f = 12.27 min. Der Peak bei R_f = 19.87 min stellt das Eisen-Polymer **126d** dar. Dieses konnte mittels MALDI bestimmt werden. Reinheit: 220 nm = 94 %.

8.2 MESSERGEBNISSE DER DOSY-NMR-EXPERIMENTE

Tabelle 8.1 Signalabhängige Diffusionskoeffizienten D der Verbindung **85**. DMSO- d_6 ; $c = 5 \text{ mM}$; 500 MHz; $T = 298 \text{ K}$.

Nummer des Signals	Verschiebungsbereich [ppm]	Diffusionskoeffizienten [m^2/s]
1	0.23-1.75	2.15×10^{-10}
2	6.43-7.75	3.67×10^{-11}
3	7.81-8.55	3.67×10^{-11}
4	8.58-9.41	3.51×10^{-11}
5	9.44-10.09	3.67×10^{-11}
6	10.12-10.92	3.66×10^{-11}

Tabelle 8.2 Signalabhängige Diffusionskoeffizienten D der Verbindung **85**. DMSO- d_6 ; $c = 25 \text{ mM}$; 500 MHz; $T = 298 \text{ K}$.

Nummer des Signals	Verschiebungsbereich [ppm]	Diffusionskoeffizienten [m^2/s]
1	0.29-0.97	1.63×10^{-10}
2	0.99-1.59	1.81×10^{-10}
3	5.93-7.82	1.51×10^{-11}
4	8.51-9.40	1.32×10^{-11}
5	9.43-10.09	1.38×10^{-11}
6	10.11-11.09	1.37×10^{-11}

Tabelle 8.3 Signalabhängige Diffusionskoeffizienten D der Verbindung **85**. DMSO- d_6 ; $c = 65 \text{ mM}$; 500 MHz; $T = 298 \text{ K}$.

Nummer des Signals	Verschiebungsbereich [ppm]	Diffusionskoeffizienten [m^2/s]
1	- 0.32-1.59	1.59×10^{-10}
2	6.90-8.04	7.59×10^{-11}

8.3 AFM- MESSUNG HÖHE UND BREITE DER SPHÄRISCHEN PARTIKEL VON 85

Tabelle 8.4 Höhe der erhaltenen sphärischen Partikel welche mittels AFM erhalten wurden. Es wurden insgesamt 300 Partikel der Verbindung **85** bei einer Konzentration von $c = 0.1 \text{ mM}$ vermessen.

Höhe der vermessenen Partikel [nm]							
1.55	1.9	1.2	1	1.1	1.6	1.9	1.5
2.1	1.3	1.2	1.4	0.8	1.4	1.7	1.6
2.2	1.35	1.2	1.3	0.8	1.3	1.4	1.2
1.5	1	1.6	1.6	2	1.5	1	1
1.9	1.4	1.55	1.2	1.1	0.9	1.2	1.3
1.5	1.3	1.9	1	1.4	1.6	2	2.2
1.9	2	1.9	0.8	1.1	1.3	1.5	1.1
1.2	2	1.9	1	1.2	1.4	1	1.5
0.9	1.4	2.1	0.5	1.6	1.8	1.6	1.2
1	2.1	2.2	1.6	1.1	1	1.2	0.9
1.6	2.1	1.7	1.5	1.6	2.1	1.6	1.3
1.35	1.6	1.7	1.5	1.4	2.1	0.9	1
1.4	2.7	1.8	1.1	2.4	1.4	1.2	1.2
2	0.9	1.8	0.8	1.6	1.7	1.2	1.3
0.5	2.1	1.6	1.3	1.7	1	1.4	1.6
1.6	1.6	2	1.9	1	1.8	1.5	1.5
1.1	1.9	2.4	2	1.6	1.3	1.4	1.2
1.4	1.1	1.5	1.6	1	1.4	1.2	1.2
1.5	1.5	1.5	1.7	1.8	1.1	1.5	1.4
1.5	1.45	1.4	2.3	1.7	1.4	1.2	1.3
1.3	1.8	2.3	2.2	1.2	1.7	1.2	1.3
1.4	0.8	1.6	1.3	1.6	1.4	1	1.2
1.6	2	2.3	1.7	1.7	1.4	1.4	1.3
1.4	1.6	2.2	2.5	1	0.8	1	1.2
2	1.9	2.2	0.9	1.5	0.9	1.8	0.8
1.2	1.5	1.5	1.4	1.2	0.9	1.2	1.6
1.6	1.9	1.3	1.2	1.9	1.1	1.1	1.7
0.9	2	2.1	1.2	1.5	1.3	1.8	1.2
1.6	1.4	2	1.8	1.2	1.2	0.6	0.9
2.1	1.6	1.4	1.4	1.1	1	0.9	1.8
1.7	1.9	1.2	0.6	1.1	1	0.7	1.3
1.7	1.9	1.2	1.3	1	1.5	1.2	1.2
1.4	1.8	1.2	1.8	1	1.5	1.5	1.3
2.3	1.8	1.8	2.4	1.2	1	2.3	0.9
1.3	1.3	1.8	1.5	0.8	1.3	0.8	1.6
1.7	1.7	1.3	1.8	1.3	1.1	1.2	1
2	1.9	1.1	0.8	1.1	1.6	1.3	2
1.3	1.4	1.2	2.1	1.2	1.1	1.1	1.1

Tabelle 8.5 Breite der erhaltenen sphärischen Partikel welche mittels AFM erhalten wurden. Es wurden insgesamt 400 Partikel der Verbindung **85** bei einer Konzentration von $c = 0.1 \text{ mM}$ vermessen.

Breite der vermessenen Partikel [nm]									
48	30	36	48	51	46	55	42	56	39
52	38	41	46	37	52	51	46	38	32
40	33	41	43	47	49	55	56	48	38
50	40	43	45	46	52	46	38	55	38
29	40	39	55	56	47	46	42	45	34
40	29	39	48	51	51	46	43	41	38
40	40	33	43	46	35	59	46	45	46
38	41	39	52	55	23	46	30	45	53
32	35	39	37	41	43	51	42	36	48
40	56	43	41	37	47	50	36	48	43
40	43	49	37	27	46	56	54	44	30
48	53	39	35	32	41	43	42	36	36
51	33	55	29	23	47	43	30	36	42
43	48	53	45	27	51	40	34	53	34
39	45	52	42	51	60	65	35	45	43
25	36	26	41	38	41	38	38	41	35
35	53	36	33	29	46	43	46	50	36
48	33	37	41	43	27	54	38	45	25
28	33	37	37	32	33	55	45	48	43
28	48	27	41	32	27	51	45	33	36
52	53	45	47	35	38	54	38	32	36
36	45	36	32	38	49	56	46	43	55
29	22	46	33	41	49	48	43	47	38
13	48	41	33	43	39	46	43	37	32
41	64	45	50	41	39	45	38	45	47
48	34	47	37	43	38	43	53	42	47
28	36	37	35	51	38	38	51	33	52
38	36	47	33	38	35	32	45	43	56
33	36	51	23	46	26	42	51	41	52
43	40	53	36	51	35	38	42	47	38
45	46	42	23	56	49	54	48	45	43
45	44	64	29	55	43	43	30	31	
40	33	58	35	47	41	38	32	26	
53	40	64	35	51	29	42	56	41	
51	40	46	36	46	41	38	54	48	
34	28	29	39	47	33	21	32	32	
45	36	39	29	41	49	18	38	38	
45	48	39	29	52	43	30	51	43	
34	41	57	43	37	47	38	35	51	
53	28	39	33	33	52	27	40	32	
45	45	36	35	41	52	50	27	38	

8.4 TEM- MESSUNG DURCHMESSER DER SPHÄRISCHEN PARTIKEL VON 85

Tabelle 8.6 Durchmesser der erhaltenen sphärischen Partikel welche mittels TEM erhalten wurden. Es wurden insgesamt 20 Partikel der Verbindung **85** bei einer Konzentration von $c = 0.1 \text{ mM}$ vermessen.

Durchmesser der vermessenen Partikel [nm]
2.76
2.55
2.55
2.41
2.49
2.55
3.00
2.79
2.49
2.86
2.84
3.17
2.82
3.16
2.90
3.29
2.41
2.60
2.94
2.86

8.5 HIM- MESSUNG VON TRIETHYLAMIN

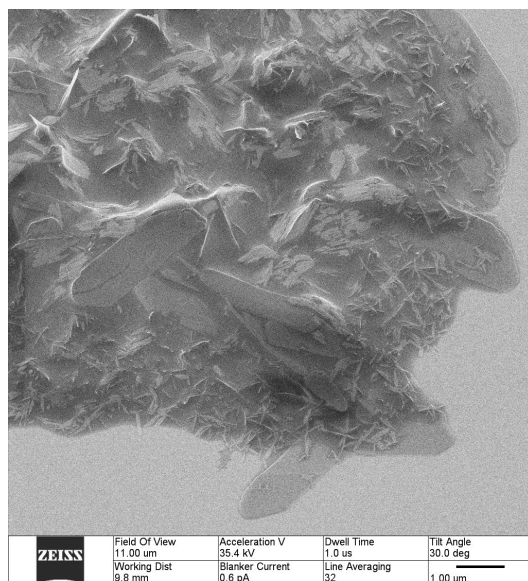


Abb. 8.8 HIM-Messung von Triethylamin in DMSO.

8.6 ^1H -NMR- MESSUNG VON 68

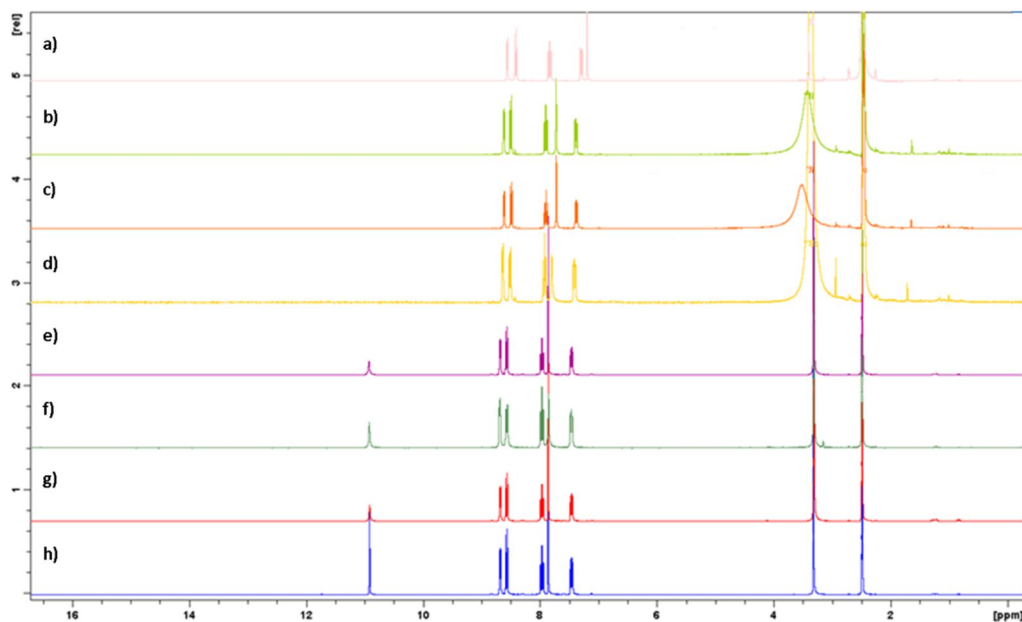


Abb. 8.9 ^1H -NMR der Zielverbindung **68** bei verschiedenen pH-Werten und Bedingungen. a) pH = 13.11, b) pH = 8.63, c) pH = 7.86, d) pH = 6.94 (die Lösung wurde vor der Aufarbeitung über Nacht bei 80 °C gerührt), e) pH = 6.11 (die Lösung wurde vor der Aufarbeitung über Nacht bei 80 °C gerührt), f) pH = 5.98, g) pH = 5.88 (nachdem die pH-Elektrode neu kalibriert wurde), h) pH = 5.88.

8.7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

°C	Grad Celsius	DOSY	diffusion ordered spectroscopy
Å	Angström	EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-cabodiimid
λ	Wellenlänge	<i>et al.</i>	Et alera (= und andere)
μm	Mikrometer	Et ₂ O	Diethylether
Äq./ Äquiv.	Äquivalente	Et ₃ N	Triethylamin
Abb.	Abbildung	etc.	Et cetera (=und so weiter)
AFM	atomic force microscopy	EtOH	Ethanol
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)	FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
Alox	Aluminiumoxid	G	Gramm
Boc-Gua	Boc-Guanidin	G'	elastisches Speichermodul
Byp	Bipyridin	G''	elastisches Verlustmodul
bzw.	beziehungsweise	ges.	gesättigt
CCl ₄	Terahlormethan	H ₂ O	Wasser
CDCl ₃	einfach deuteriertes Chloroform	halbkonz.	halbkonzentriert
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan	HATU	O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-1.1.3.3-tetramethyluronium-hexafluorphosphat
Cl-HOBt	6-Chloro-1-hydroxybenzotriazol	HCl	Salzsäure
d.h.	das heißt	HCTU	O-(1H-6-Chlorobenzotriazol-1-yl)-1.1.3.3-tetramethyluronium-hexafluorphosphat
DC	Dünnschichtchromatographie	HEEDTA	N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamintriessigsäure
DCC	N,N-Dicyclohexylcarbodiimid	HIM	Helium-Ionen-Mikroskopie
DCM	Dichlormethan	HOAc	Essigsäure
dest.	destilliert	HPLC	High Performance Liquid Chromatography
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat	Hz	Hertz
DIC	N,N-Diisopropylcarbodiimid		
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin		
DMF	N,N-Dimethylformamid		
DMSO	Dimethylsulfoxid		

K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat	OLED	organic light emitting diode (= organische Leuchtdiode)
KMnO ₄	Kaliumpermanganat		
KOH	Kaliumhydroxid	Pa	Pascal
L	Liter	ppm	parts per million
LiOH	Litiumhydroxid	PyBOP	Benzotriazole-1-yl-oxy-tris- pyrrolidinophosphonium- hexafluorophosphate
Lit.	Literatur		
log	logarithmus	quant.	Quantitativ
MeOH	Methanol	R _f	Retentionsfaktor
mg	Milligram	rps	rounds per second
MgSO ₄	Magnesiumsulfat	RT	Raumtemperatur
MHz	Megahertz	s.	siehe
min	Minute	Sdp.	Siedepunkt
mL	Milliliter	SEM	Sekundär Elektronen Mikroskopie
MLCT	Metall-Ligand-Charge- Transfer	SiO ₂	Silicagel
mM	Millimol	Smp.	Schmelzpunkt
mm	Millimeter	SO ₂ Cl ₂	Sulsorylchlorid
mmol	Millimol	T	Temperatur
MPLC	Medium Performance Liquid Chromatography	TAEA	Tris(2-aminoethyl)amin
NaCl	Natriumchlorid	TEM	Transmission Elektronen Mikroskopie
NaH	Natriumhydrid	<i>tert</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat	<i>tert</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
NaOAc	Natriumacetat	TFA	Trifluoressigsäure
NaOH	Natriumhydroxid	THF	Tetrahydrofuran
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	Typ	Terpyridin
NH ₃	Ammoniak	UPy	Harnstoffpyrimidon
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat	UV	Ultraviolett
nm	Nanometer	vgl.	vergleich
NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin	vs.	versus
NMR	Kernresonanzspektroskopie	z.B.	zum Beispiel
		ZnCl ₂	Zinkchlorid

8.8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 112.
- [2] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009–1020.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021–1027.
- [4] J. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762–1763.
- [5] A. Ciferri, Ed., *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, New York, **2000**.
- [6] S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 180–187.
- [7] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3016.
- [8] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373.
- [9] R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 622.
- [10] L. E. Buerkle, S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6089.
- [11] F. Fages, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1680–1682.
- [12] Y. Zhang, B. Zhang, Y. Kuang, Y. Gao, J. Shi, X. X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5008–5011.
- [13] M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1960–2004.
- [14] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871–892.
- [15] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071–4098.
- [16] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2892–2926.
- [17] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 673–683.
- [18] H. Hofmeier, A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2004**, 318.
- [19] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1997**, 30, 6185–6193.
- [20] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1999**, 32, 5818–5828.
- [21] S. Schmatloch, M. F. González, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 957–961.
- [22] F. Blau, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1077–1078.
- [23] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc. Resumed* **1932**, 20.
- [24] G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc. Resumed* **1937**, 1649.
- [25] A. Wild, A. Winter, F. Schlütter, U. S. Schubert, *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 1459–1511.
- [26] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 133.
- [27] M. W. Cooke, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1466.
- [28] E. C. Constable, *Chem Soc Rev* **2007**, 36, 246–253.
- [29] A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331–339.
- [30] O. Kohle, S. Ruile, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4779–4787.
- [31] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, J.-P. Collin, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6084–6089.
- [32] M. Schmittel, H. Ammon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 687.
- [33] Y. Jung, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1387–1407.
- [34] I. Eryazici, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1834–1895.
- [35] L. Kelland, *Nat. Rev. Cancer* **2007**, 7, 573–584.
- [36] A. M. W. Cargill Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 1–52.
- [37] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2003**, 155–184.
- [38] M. Heller, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 947–961.
- [39] U. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [40] U. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [41] F. Kröhnke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 225–238.
- [42] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1–25.

- [43] K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961–3967.
- [44] E. C. Constable, J. Lewis, *Polyhedron* **1982**, *1*, 303–306.
- [45] D. C. Palmer, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 846–850.
- [46] D. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 901–903.
- [47] D. L. Jameson, L. E. Guise, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1999–2002.
- [48] I. Sasaki, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1999**, *1999*, 815–820.
- [49] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *1*–625.
- [50] D. J. Cárdenas, J.-P. Sauvage, *Synlett* **1996**, *1996*, 916–918.
- [51] M. Heller, U. S. Schubert, *Synlett* **2002**, *2002*, 0751–0754.
- [52] G. Ulrich, S. Bedel, C. Picard, P. Tisnès, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6113–6115.
- [53] M. Heller, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8269–8272.
- [54] R.-A. Fallahpour, M. Neuburger, M. Zehnder, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 53–61.
- [55] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2000**, *2000*, 1665–1667.
- [56] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2000**, *2000*, 1138–1142.
- [57] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **1999**, *1999*, 1051–1055.
- [58] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1027–1029.
- [59] U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 854–859.
- [60] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145–153.
- [61] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019.
- [62] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 622–625.
- [63] U. S. Schubert, G. R. Newkome, I. Manners, Eds., *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*, American Chemical Society, Washington, DC, **2006**.
- [64] J. Gu, Y. Yan, B. J. Helbig, Z. Huang, T. Lian, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 100–109.
- [65] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 3954–3967.
- [66] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098.
- [67] A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 34–37.
- [68] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [69] A. Harada, Ed., *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [70] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, **2007**.
- [71] L. Bouteiller, in *Hydrog. Bond. Polym.* (Ed.: W. Binder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 79–112.
- [72] Y. Liu, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5922.
- [73] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817.
- [74] G. Armstrong, M. Buggy, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 547–559.
- [75] S. K. Yang, A. V. Ambade, M. Weck, *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 129–137.
- [76] W. Gerhardt, M. Crne, M. Weck, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 6212–6221.
- [77] J. M. Pollino, M. Weck, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 193.
- [78] D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83–93.
- [79] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
- [80] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [81] J. D. Fox, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6823–6835.
- [82] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362.
- [83] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254–257.
- [84] A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Mater. Today* **2004**, *7*, 34–39.
- [85] A. Tessa ten Cate, R. P. Sijbesma, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1094–1112.

- [86] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874–878.
- [87] S. H. M. Söntjens, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7487–7493.
- [88] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6761–6769.
- [89] C. Schmuck, W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452–459.
- [90] T. H. Rehm, C. Schmuck, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3597.
- [91] J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5060–5068.
- [92] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- [93] E. Elacqua, D. S. Lye, M. Weck, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2405–2416.
- [94] C.-H. Wong, S. C. Zimmerman, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1679.
- [95] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2005**, 2423.
- [96] S.-L. Li, T. Xiao, C. Lin, L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5950.
- [97] P. Wei, X. Yan, F. Huang, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 815–832.
- [98] X.-Y. Hu, T. Xiao, C. Lin, F. Huang, L. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2041–2051.
- [99] Y.-K. Tian, L. Chen, Y.-J. Tian, X.-Y. Wang, F. Wang, *Polym Chem* **2013**, *4*, 453–457.
- [100] S. K. Yang, A. V. Ambade, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1637–1645.
- [101] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831–4835.
- [102] H.-J. Schneider, A. K. Yatsimirsky, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 263–277.
- [103] F. Wang, C. Han, C. He, Q. Zhou, J. Zhang, C. Wang, N. Li, F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11254–11255.
- [104] W. T. S. Huck, R. Hulst, P. Timmerman, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 1006–1008.
- [105] H. Hofmeier, A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2004**, 318.
- [106] H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2913–2921.
- [107] G. Gröger, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Schmuck, *Chem Commun* **2009**, 698–700.
- [108] G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8961–8971.
- [109] Y. Furusho, E. Yashima, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 136–146.
- [110] M. Ikeda, Y. Tanaka, T. Hasegawa, Y. Furusho, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6806–6807.
- [111] Y. Ding, P. Wang, Y.-K. Tian, Y.-J. Tian, F. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5951.
- [112] T. Xiao, S.-L. Li, Y. Zhang, C. Lin, B. Hu, X. Guan, Y. Yu, J. Jiang, L. Wang, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1417.
- [113] M. T. Fenske, W. Meyer-Zaika, H.-G. Korth, H. Vieker, A. Turchanin, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8342–8349.
- [114] A. Ajayaghosh, R. Varghese, V. K. Praveen, S. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3261–3264.
- [115] R. G. Weiss, P. Terech, Eds., *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [116] D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1237–1247.
- [117] P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2699.
- [118] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821.
- [119] D. J. Abdallah, L. Lu, R. G. Weiss, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2907–2911.
- [120] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201–1218.
- [121] D. Jordon Lloyd, in *Colloid Chem. Alexander J Ed*, The Chemical Catalogue Co, New York, **1926**, p. 767.
- [122] P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3160.
- [123] P. J. Flory, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *57*, 7.
- [124] J. Zhang, C.-Y. Su, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1373–1408.

- [125] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz Network, Hannover, **2011**.
- [126] A. Y.-Y. Tam, V. W.-W. Yam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1540.
- [127] J. W. Steed, *Chem Commun* **2011**, *47*, 1379–1383.
- [128] S. Banerjee, R. K. Das, U. Maitra, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6649.
- [129] Y. Hisamatsu, S. Banerjee, M. B. Avinash, T. Govindaraju, C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12550–12554.
- [130] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, DOI 10.1351/PAC-REC-10-06-03.
- [131] M. Fleischer, C. Schmuck, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10464.
- [132] F. Fages, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1680–1682.
- [133] J. Liu, P. He, J. Yan, X. Fang, J. Peng, K. Liu, Y. Fang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2508–2511.
- [134] A. Gasnier, G. Royal, P. Terech, *Langmuir* **2009**, *25*, 8751–8762.
- [135] J. Yuan, X. Fang, L. Zhang, G. Hong, Y. Lin, Q. Zheng, Y. Xu, Y. Ruan, W. Weng, H. Xia, et al., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11515.
- [136] J. M. Pollino, M. Weck, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 193.
- [137] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1405–1409.
- [138] C. Schmuck, D. Rupprecht, C. Urban, N. S. Walden, *Synthesis* **2006**, *1*, 89–96.
- [139] K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5550–5560.
- [140] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorfield, R. Cush, P. S. Russo, L. A. Godínez, M. J. Saunders, P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2946–2954.
- [141] G. Gröger, Dissertation, Duisburg-Essen, **2012**.
- [142] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560.
- [143] A. Ciferri, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 511–529.
- [144] M. C. Hagy, C.-C. Chen, E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3408–3421.
- [145] G. Ercolani, L. Mandolini, P. Mencarelli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3901–3908.
- [146] C.-C. Chen, E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3905–3917.
- [147] G. Ercolani, S. Di Stefano, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4662–4665.
- [148] F. Huang, D. S. Nagvekar, X. Zhou, H. W. Gibson, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3561–3567.
- [149] T. F. A. de Greef, G. Ercolani, G. B. W. L. Ligthart, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13755–13764.
- [150] H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1600.
- [151] M. E. Cates, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2289–2296.
- [152] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [153] C. Schmuck, W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452–459.
- [154] J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3686.
- [155] J.-L. Zhong, X.-J. Jia, H.-J. Liu, X.-Z. Luo, S.-G. Hong, N. Zhang, J.-B. Huang, *Soft Matter* **2016**, *12*, 191–199.
- [156] N. N. Adarsh, P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 328–336.
- [157] S. Himmelein, V. Lewe, M. C. A. Stuart, B. J. Ravoo, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1054.
- [158] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1981*, 1–28.
- [159] T. Y. S. But, P. H. Toy, *Chem. – Asian J.* **2007**, *2*, 1340–1355.
- [160] N. S. Walden, Dissertation, Würzburg, **2009**.
- [161] D. Chambers, W. A. Denny, J. S. Buckleton, G. R. Clark, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4736–4738.
- [162] G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8961–8971.
- [163] M. Fleischer, C. Schmuck, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10464–10467.
- [164] J. B. Paine III, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5598–5604.
- [165] C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 2397–2403.

- [166] E. C. Constable, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, F. Schaper, S. R. Batten, *Dalton Trans.* **2007**, 4323–4332.
- [167] H. Wolpher, S. Sinha, J. Pan, A. Johansson, M. J. Lundqvist, P. Persson, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Sun, V. Sundström, et al., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 638–651.
- [168] R. P. Sijbesma, *Science* **1997**, 278, 1601–1604.
- [169] K. M. DiVittorio, F. T. Hofmann, J. R. Johnson, L. Abu-Esba, B. D. Smith, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 141–148.
- [170] T. H. Rehm, F. Gröhn, C. Schmuck, *Soft Matter* **2012**, 8, 3154.
- [171] C. Po, Z. Ke, A. Y.-Y. Tam, H.-F. Chow, V. W.-W. Yam, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 15735–15744.
- [172] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis Der Organischen Chemie: Ein Handbuch*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [173] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [174] C. Schmuck, V. Bickert, M. Merschky, L. Geiger, D. Rupprecht, J. Dudaczek, P. Wich, T. Rehm, U. Machon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 324–329.

8.9 PRÄSENTATIONEN

- [Posterbeitrag]: K. Grossert, C. Schmuck, 3rd International Symposium of the Collaborative Research Center „Multivalency in Chemistry and Biochemistry“ in Berlin, **Oktober 2014**.
„A Switchable Metallo-Supramolecular Gel with two Orthogonal Binding Sites“
- [Posterbeitrag]: K. Grossert, C. Schmuck, SupraChem in Münster, **März 2013**.
„Metallosupramolecular Polymers with Orthogonal Interactions“
- [Posterbeitrag]: K. Grossert, C. Schmuck, OrChem in Weimar, **September 2012**.
„Metallosupramolecular Polymers with Orthogonal Interactions“
- [Posterbeitrag]: K. Grossert, C. Schmuck, 2. Junges Chemie Symposium Ruhr in Essen, **September 2011**.
„Metallosupramolecular Polymers with Orthogonal Interactions“
- [Kurzvortrag und Posterbeitrag]: K. Grossert, C. Schmuck, 3rd int. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology" in Regensburg, **September 2011**.
„Metallosupramolecular Polymers with Orthogonal Interactions“

CURRICULUM VITAE

– In der Onlineversion nicht verfügbar–